Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

169. BAND, 3. HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 5. SEPTEMBER 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 169 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen Seite

Rao, G. Gopala, and M. Suryanarayana, Oxidimetric Methods for the Volumetric Determination of Molybdenum(V). Part I. Titration with Ceric Sulphate and Sodium Vanadate. A Study in the Mechanisms of Redox Indicator Reactions . . 161

Rao, V. K. Mohan, Paper Chromatographic Analysis of Acids. Horizontal Migration Method. Part V 170

Sverak, J., Beitrag zur spektralphotometrischen Biuretbestimmung in Harnstoff. Mit 5 Textabbildungen 178

Berther, C., K. Kreis und O. Buchmann, Quantitative Bestimmung von Cyanhydrinen. Mit 2 Textabbildungen 184

Erdey, L., I. Buzás und L. Pólos, Anwendung von Siloxen als Chemilumineszenz-Indicator in der Permanganometrie 187

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Oxidimetric Methods for the Volumetric Determination of Molybdenum(V)

Part I

Titration with Ceric Sulphate and Sodium Vanadate. A Study in the Mechanisms of Redox Indicator Reactions

By

G. Gopala Rao and M. Suryanarayana

(Received February 5, 1959)

Walden, Hammett and Edmonds[5] found that molybdenum(V) solution can be titrated in hydrochloric acid medium with ceric sulphate using o-phenanthroline as indicator. Furman and Murray[3] carried out the titration of molybdenum(V) solution in the cold with ceric sulphate using ferroin as indicator in a medium which is 2 N with respect to hydrochloric acid and 0.6 to 1.2 N with respect to sulphuric acid. The colour change of the indicator at the end point is reported to be "exceedingly sharp". They have stated "that the acid concentration at the end point should be at least 2 N and the molybdenum concentration at the end point should not exceed 0.25 g per 300 ml of the solution. Otherwise, a red precipitate which is not destroyed by excess of ceric sulphate tends to form and obscure the end point". The formation of this precipitate is believed to be dependent on the simultaneous presence of cerium, molybdate and ferroin in acid solution. Birnbaum and Walden[1] found that the titration of molybdenum(V) in 2 N hydrochloric acid with ceric sulphate, using ferroin indicator, is sluggish. They have observed that the addition of phosphoric acid somewhat improves the ferroin action at the end point. Even with the use of phosphoric acid, the authors recommend that the last 0.3 to 0.4 ml of the ceric sulphate solution should be added dropwise with vigorous stirring. We have also made experiments on the titration of molybdenum(V) with ceric sulphate using ferroin as indicator. We have found that if the titration of molybdenum(V) is carried out in 3 N hydrochloric acid medium with the addition of syrupy phosphoric acid (5.0 ml for 50 ml of the reaction mixture) the ferroin action is so much improved that the titration can be made with the usual speed. We have observed that in the titrations carried out in 2 N hydrochloric acid medium, the indicator reaction is sluggish even in the presence of phosphoric acid. Premature end points result, unless care is taken to titrate slowly towards the equivalence point

waiting for 30—60 seconds after the addition of each drop of ceric sulphate solution. Our observations in 2 N hydrochloric acid medium agree with those of Birnbaum and Walden[1].

Titration of Molybdenum(V) with Ceric Sulphate Using Diphenylbenzidine as Internal Indicator

We have now investigated the use of diphenylbenzidine in the titration of molybdenum(V) with ceric sulphate. Preliminary experiments have been carried out to ascertain the best conditions under which diphenylbenzidine can function satisfactorily. Table 1 gives the results concerning the speed of the reaction between diphenylbenzidine and ceric sulphate at different concentrations of hydrochloric acid in the presence of molybdenum(VI) salt and phosphoric acid.

Table 1. *Reaction between D.B. and Ceric Sulphate*
25 ml hydrochloric acid (XN) + 0.05 ml of 0.1% diphenyl benzidine + molybdenum(VI) salt + X ml of phosphoric acid + 0.05 ml of 0.05 N ceric sulphate

Volume of Mo^{VI} salt added	Time taken for the appearance of blue colour						
	2 N hydrochloric acid			3 N hydrochloric acid			4 N hydrochloric acid or 6 N hydrochloric acid
	Volume of 80% H_3PO_4 0.0, 0.5 or 2.0 ml			Volume of 80% H_3PO_4 0.0, 0.5 or 2.0 ml			Volume of 80% H_3PO_4 0.0, 0.5 or 2.0 ml
0.0 ml	light blue in 3 secs deepens in 5 secs			deep blue in 2 secs			immediate deep blue
10.0 ml	light blue in 3 secs deepens in 5 secs	light blue in 3 secs deepens in 5 secs	light blue in 25 secs deepens in 1 min	light blue in 2 secs deepens in 7 secs	light blue in 5 secs deepens slowly	light blue in 5 secs deepens slowly	immediate deep blue

The following conclusions can be drawn from the results in Table 1. 1) The reaction between diphenylbenzidine and ceric sulphate is slow in 2—3 N hydrochloric acid medium but becomes very fast as the acidity is increased to 4 N and above. 2) Molybdenum(VI) salt has no influence on this reaction, but exerts a retarding effect in the presence of phosphoric acid when the hydrochloric acid concentration is 2—3 N. But this retardation disappears when the acidity is 4 N and above. Our experiments have also shown that the reaction between molybdenum(V) and ceric sulphate does not induce the reaction between diphenylbenzidine and ceric sulphate at any acid concentration (1—3 N). From these results, it is clear that diphenylbenzidine can act as a satisfactory indicator in the titration of molybdenum(V) with ceric sulphate provided the

hydrochloric acid concentration is 4.0 N and, provided the reaction between the oxidised form of the indicator and molybdenum(V) is fast. We have now made experiments to ascertain the conditions under which the latter reaction is rapid.

From several experiments, it has been found that the reaction between oxidised diphenylbenzidine and molybdenum(V) is rather slow, even in the presence of phosphoric acid, at all concentrations of hydrochloric acid studied (1—5 N). But we have found that the addition of a trace of ceric sulphate to a mixture of oxidised diphenylbenzidine, molybdenum(V) and phosphoric acid, immediately makes the blue colour of the oxidised diphenylbenzidine disappear. This shows that the reaction between ceric sulphate and molybdenum(V) induces the reaction between molybdenum(V) and the oxidised indicator. Separate experiments have shown that although this induction is possible to some extent in the absence of phosphoric acid, it is very marked only when phosphoric acid present. This is evident from Table 2.

Table 2. *Reaction between (D. B.) Oxidised and Molybdenum(V)*
25 ml of hydrochloric acid + 0.5 ml 0.1% oxidised diphenylbenzidine + 0.1 ml of 0.05 N molybdenum(V)

Hydrochloric acid concentration	Time taken for the disappearance of the blue colour	
	without ceric sulphate sec	+ 0.05 ml of 0.05 N ceric sulphate sec
1.0	40	20
2.0	40	20
3.0	40	15
4.0	40	15

Thus, it is seen that it is due to this induced reaction that the action of diphenylbenzidine becomes perfectly reversible in all titrations carried in 4 N hydrochloric acid medium. The several steps involved in a titration of molybdenum(V) with ceric sulphate in 4 N hydrochloric acid medium using diphenylbenzidine as indicator can now be summarised in the following scheme.

$$Mo^{V} + Ce^{IV} \longrightarrow \text{fast} \quad (1)$$

$$(D.B.) + Ce^{IV} \xrightarrow{4\ N\ HCl} \text{fast} \quad (2)$$

$$(D.B.)_{ox} + Mo^{V} \longrightarrow \text{slow} \quad (3)$$

$$(D.B.)_{ox} + Mo^{V} \xrightarrow{H_3PO_4} \text{slow but faster than (3)} \quad (4)$$

$$(D.B.)_{ox} + Mo^{V} \xrightarrow[Ce^{IV}]{\text{trace of}} \text{slow but faster than (4)} \quad (5)$$

$$(D.B.)_{ox} + Mo^{V} \xrightarrow[\text{trace of } Ce^{IV}]{H_3PO_4} \text{very fast} \quad (6)$$

Procedure Drescribed

To an aliquot of the molybdenum(V) solution, 15 ml of hydrochloric acid, 5 ml of syrupy phosphoric acid (80%) are added and the mixture diluted to about 50 ml.

Table 3
Titration of Molybdenum(V) with Ce^{IV} Sulphate Using D. B. as Internal Indicator

Millimoles of molybdenum(V)		Millimoles of molybdenum(V)	
taken	found	taken	found
0.0814	0.0812	0.1465	0.1464
0.0977	0.0975	0.1628	0.1630
0.1140	0.1144	0.1791	0.1795
0.1302	0.1305	0.1954	0.1950

The solution is titrated with ceric sulphate, using 0.5 ml of 0.1% diphenylbenzidine as the internal indicator. The appearance of the blue-violet colour indicates the equivalence point. Typical results are given in Table 3.

Volumetric Determination of Molybdenum(V) with Sodium Vanadate, Using N-Phenylanthranilic Acid as Internal Indicator

Stiepin[5] reduced molybdenum(VI) to molybdenum(V) in 3 N hydrochloric acid with mercury and titrated the resulting molybdenum(V) with ammonium vanadate, using N-phenylanthranilic acid as indicator, after adding enough 1:1 sulphuric acid to make the solution 7 N with respect to sulphuric acid. Fogelson and Kalmykova[2] appeared to have titrated molybdenum(V) in a solution which is 1.2 N in HCl and 2.0 N in H_2SO_4. In view of the variations in the acid concentrations prescribed by different workers we have now considered it necessary to study afresh the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate using N. P. A. as indicator. Moreover, the mechanism of the functioning of this indicator in the titration of molybdenum(V) with vanadate has not so far been elucidated. With these purposes in view, we have now conducted experiments to study the effect of acidity on the reaction between N-phenylanthranilic acid and sodium vanadate in the presence of varying amounts of molybdenum(VI) salt. The results are given in Table 4.

The results in Table 4 show that (1) the reaction between the N. P. A. indicator and vanadate is very slow at the lower acidities; (2) molybdenum(VI) salt exerts a retarding effect on this reaction; (3) the retarding effect of molybdenum(VI) decreases as the acid concentration is increased; (4) the retarding effect of molybdenum(VI) disappears at 6 N sulphuric acid concentration. Thus, the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate using N-phenylanthranilic acid as indicator will be possible when the acid concentration is 6 N and higher, provided the speed of the reaction between the oxidised form of the indicator and molybdenum(V) is also very high. We have now made experiments to

ascertain the conditions under which the latter reaction is very fast. At all acid concentrations from 1—8 N, this reaction has been found to be slow; moreover, we have also observed that the reaction between molybdenum(V) and vanadate does not induce the reaction between the oxidised N.P.A. and molybdenum(V). But we have made the interesting observation that vanadium(IV) salt exerts a remarkable positive catalytic action on the reaction between oxidised N.P.A. and molybdenum(V). It is this catalytic action that enables N.P.A. to function as a good indicator in the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate at acid concentrations above 6 N. The needed catalyst (vanadiumIV salt) is obtained as a product of the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate.

We have made experiments to study the influence of oxalic acid on the reaction between N.P.A. and sodium vanadate. From the results, we conclude that (1) oxalic acid has pronounced catalytic effect on the reaction between N-phenylanthranilic acid and sodium vanadate, the catalytic effect increasing with increasing concentration of oxalic acid (0.2 to 1.0 ml of 1 molar solution for 25 ml of mixture); (2) the catalytic action of oxalic acid increases with an increase in the concentration of sulphuric acid; (3) oxalic acid, if present in sufficient concentration (1.0 ml of 1.0 molar solution) catalyses the reaction between N-phenylanthranilic acid and vanadate so greatly as to produce immediately the pink colour of the oxidised N.P.A. even in 4 N sulphuric acid solution; and (4) the catalytic action of oxalic acid in 4 N sulphuric acid is so great that it counteracts the retarding action of molybdenum(VI) salt

Table 4. *Reaction between N.P.A. and Vanadate*

Volume of 0.04 M Mo^{VI} salt solution added	Time taken for the appearance of pink colour of the oxidised N.P.A.				
	Sulphuric acid concentration				
	2 N	3 N	4 N	5 N	6 N
0.0 ml	light pink colour in 3 secs deepens slowly	light pink colour in 15 secs deepens in 1 min	light pink colour in 10 secs deepens in 25 secs	pink colour instantaneously deepens in 7 secs	pink colour instantaneously
5.0 ml or 10.0 ml	no colour even in 5 min	light pink colour in 30 secs deepens slowly	pink colour in 20 secs deepens in 30 secs	pink colour in 2 secs deepens in 5 secs	pink colour instantaneously

on the reaction between N-phenylanthranilic acid and vanadate. It has also been observed by us that oxalic acid retards the reaction between vanadium(IV) and oxidised N. P. A. It is due to these factors and the following that the titration of molybdenum(V) is possible with sodium vanadate even in 4 N acid medium in the presence of oxalic acid.

Experiments have also been carried out to study the reaction between the oxidised N. P. A. and molybdenum(V) in the presence of oxalic acid. It has been observed that the reaction is slow but is catalysed by vanadium(IV) salt in 4 N sulphuric acid medium in the presence of oxalic acid.

In view of the above, the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate appears to be possible with N. P. A as redox indicator in 4 N sulphuric acid medium in the presence of oxalic acid. The basic mechanism of the indicator action may be summarised in the following scheme.

$$\text{N. P. A} + \text{vanadium (V)} \xrightarrow[4\text{ N } H_2SO_4]{} \text{slow}$$

$$\text{N. P. A} + \text{vanadium (V)} \xrightarrow[4\text{ N } H_2SO_4 + \text{oxalic acid}]{} \text{fast}$$

$$\text{Oxidised N. P. A} + \text{molybdenum (V)} \xrightarrow[4\text{ N } H_2SO_4 + \text{oxalic acid} + \text{vanadium(IV) salt}]{} \text{fast}$$

A number of titrations of molybdenum(V) have been carried out by us according to the following procedure:

To an aliquot volume of molybdenum(V) solution, 25 ml of 10 N sulphuric acid, and 2.0 ml of 1.0 M oxalic acid and 2 drops of N-phenylanthranilic acid (0.1%) are

Table 5

Titration of Molybdenum(V) with Sodium Vanadate in 4—5 N H_2SO_4 Using N. P. A as Indicator and Oxalic Acid as Catalyst for Indicator Reaction

Millimoles of molybdenum(V)		Millimoles of molybdenum(V)	
taken	found	taken	found
0.0950	0.0954	0.1521	0.1527
0.1145	0.1145	0.1911	0.1908
0.1346	0.1342	0.3257	0.3257

added and the solution diluted to 50 ml. The mixture is then titrated with a 0.05 N sodium vanadate solution until a pink colour is obtained. Some typical results a given in Table 5.

Titration of Molybdenum(V) with Sodium Vanadate Using Diphenyl Benzidine as Indicator

Diphenylamine has been used by Lang and Gottlieb[4] as an indicator in the titration of molybdenum(V) with ammonium vanadate. But his solution contained a number of substances such as Sn^{IV}, bromide, arsenate, and arsenite. Diphenylamine and diphenyl benzidine have not been

used hitherto by any one in the titration of a comparitively pure solution of molybdenum(V) with sodium vanadate. Hence, we have now carried out experiments to ascertain its suitability in this titration. Our results show that (1) the rate of oxidation of diphenyl benzidine with sodium vanadate is very slow in 1 N hydrochloric acid, but increases as the acid concentration is increased from 1 to 5.0 N; however, even in 5.0 N hydrochloric acid medium, the rate is slow; (2) the oxidation of diphenyl benzidine with sodium vanadate is greatly retarded by molybdenum(VI) at all acid concentrations from 1 to 4.0 N, the retardation increasing with increasing concentration of molybdenum(VI); the retardation disappears to a large extent in 5 N hydrochloric acid medium; (3) the reaction between molybdenum(V) and vanadate does not induce the reaction between diphenyl benzidine and vanadate; (4) vanadium(IV) salt has no effect on the speed of oxidation of diphenyl benzidine by sodium vanadate; (5) oxalic acid (about 1.0 ml of 1.0 Molar solution in 25 ml) catalyses the reaction between diphenyl benzidine and sodium vanadate; it also counteracts the retarding effect of Mo^{VI} salt on this reaction to some extent; (6) phosphoric acid (about 3 ml of syrupy phosphoric acid per 25 ml) catalyses the reaction between the indicator and

Table 6. *Reaction between D. B. Indicator and Sodium Vanadate*

Volume of 0.04 M Mo^{VI} salt solution added	Time taken for the appearance of blue-violet colour															
	2 N HCl				3 N HCl				4 N HCl				5 N HCl			
	a	b	c	b + c	a	b	c	b + c	a	b	c	b + c	a	b	c	b + c
0.0 ml	120 secs	15 secs deepens in 30 secs	5 secs deepens in 30 secs	3 secs deepens in 15 secs	5 secs deepens in 25 secs	2 secs deepens in 30 secs	2 secs deepens in 15 secs	immediate deepens blue-violet	3 secs deepens in 10 secs	immediate deep blue-violet			3 secs deepens in 5 secs	immediate deep blue-violet		
0.5 ml	no colour even after 120 secs	no colour even in 60 secs	1 min deepens slowly	15 secs deepens slowly	no colour even after 20 secs	4 secs deepens slowly	2 secs deepens slowly	1 sec deepens in 3 secs	no colour even after 120 secs	immediate deep blue-violet			10 secs	immediate deep blue-violet		

(a) blank; (b) with 3.0 ml of syrupy phosphoric acid in 25 ml; (c) with 1.0 ml of 1.0 M oxalic acid in 25 ml.

sodium vanadate; (7) the catalysis by phosphoric acid is less effective than by oxalic acid on a concentration basis; (8) a mixture of oxalic acid and phosphoric acid catalyses the oxidation of the indicator by sodium vanadate in 3 N hydrochloric acid medium to such an extent that the blue-violet color of the oxidised indicator appears immediately on adding a trace of vanadate; (9) although a mixture of oxalic acid and phosphoric acid counteracts the retardation by molybdenum(VI) in 3 N HCl, it does not do to the extent that the blue-violet color of oxidised diphenyl benzidine appears immediately; (10) but this mixture completely counteracts the retardation of the oxidation of D. B. at 3 N hydrochloric acid when vanadium(IV) salt is also present; (11) either oxalic acid or phosphoric acid alone is sufficient (at the concentrations specified) to completely counteract the retardation of molybdenum(VI) on the indicator-vanadate reaction in 4 N and 5 N hydrochloric acid. All these results are summarised in Table 6 (p. 167). There is still another aspect of the indicator action which should be satisfied before the indicator may be considered suitable for the titration. The reaction between the oxidised diphenyl benzidine and molybdenum(V) must be very fast. But our experiments show that this is slow even in the presence of oxalic or phosphoric acid or a mixture of oxalic and phosphoric acids. But luckily enough the reaction, molybdenum(V) + $(D. B)_{oxidised}$ is induced strongly by the reaction between molybdenum(V) and sodium vanadate. This induction occurs even in the presence of oxalic acid, phosphoric acid, molybdenum(VI) and vanadium(IV).

Table 7. *Estimation of Molybdenum(V) with Sodium Vanadate*

Millimoles of molybdenum(V)		Millimoles of molybdenum(V)	
taken	found	taken	found
0.0782	0.0781	0.1250	0.1245
0.0851	0.0854	0.1329	0.1323
0.0938	0.0935	0.1407	0.1407
0.1016	0.1016	0.1485	0.1483
0.1094	0.1096	0.1563	0.1566
0.1172	0.1172	0.1875	0.1877

In view of the above considerations, the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate is possible with diphenyl benzidine as indicator in 3 N hydrochloric acid, using a mixture of oxalic acid and phosphoric acid or in 4—5 N hydrochloric acid with the addition of either oxalic acid or phosphoric acid only, at the concentrations specified. Several titrations of molybdenum(V) have been made by us in this way. Some typical results are given in Table 7. Under the conditions specified the action of diphenyl benzidine is perfectly reversible giving very sharp end points at the equivalence point. Table 7 shows that very precise results are secured.

Summary

1. Detailed investigations have now been made on the titration of molybdenum(V) with ceric sulphate, using ferroin and diphenyl benzidine as internal indicators. The titration of molybdenum(V) with ceric sulphate using ferroin as indicator is best carried out in 3 N hydrochloric acid medium with the addition of 5 ml of syrupy phosphoric acid for 50 ml of the reaction mixture.

The titration of molybdenum(V) with ceric sulphate using diphenyl benzidine is to be carried out in a medium which is at least 4 N in hydrochloric acid, with the addition of 5 ml of syrupy phosphoric acid for 50 ml of the titration mixture.

2. Detailed investigations have also been carried out on the use of N-phenylanthranilic acid and diphenyl benzidine as internal indicators in the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate. N-phenylanthranilic acid works as a satisfactory indicator in the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate in a medium which is at least 6 N in acid concentration at the end point of titration. The titration can, however, be made with ease in 4 N acid medium if some oxalic acid is added (about 2 ml of 1.0 Molar oxalic acid for 50 ml of the mixture).

For the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate, using diphenyl benzidine as indicator, the acid concentration must be 4 N in hydrochloric acid, and some oxalic acid (about 2 ml of 1.0 Molar solution for 50 ml of the mixture or some phosphoric acid (about 6 ml of syrupy phosphoric acid for 50 ml of the mixture) must be added. The titration can also be carried in 3 N hydrochloric acid medium, if both oxalic and phosphoric acids are added.

3. A detailed study of the mechanisms of the actions of the redox indicators in these titrations have revealed interesting induced and catalysed reactions.

One of us (Dr. M. Suryanarayana) desires to thank the Ministry of Education, Govt. of India, for the award of Research Scholarship.

References

[1] Birnbaum, N., and G. H. Walden: J. Amer. chem. Soc. **60**, 64 (1938); cf. Z. analyt. Chem. **117**, 344 (1939). — [2] Fogelson, E. I., and N. V. Kalmykova: Zavodskaja Laborat. **11**, 31 (1945). — [3] Furman, N. H., and W. M. Murray: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1689 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **111**, 419 (1937/38). — [4] Lang, R., and S. Gottlieb: Z. analyt. Chem. **104**, 1 (1936). — [5] Stiepin, V. V.: Zavodskaja Laborat. **8**, 799 (1939). — [6] Walden, G. H. jr., L. P. Hammett and S. M. Edmonds: J. Amer. chem. Soc. **56**, 350 (1934).

Prof. G. Gopala Rao, D. Sc., Head of the Chemistry Department,
Andhra University, Waltair (India)

Central Drug Research Institute, Lucknow, India

Paper Chromatographic Analysis of Acids

Horizontal Migration Method

Part V*

By

V. K. Mohan Rao

(Received March 23, 1959)

In the earlier communications[19,20] the author has closely examined the Rutter's modification of paper partition chromatography and its application to the separation of some organic and amino acids.

The effect of temperature on the R_f values of amino acids has been first investigated by Consden et al.[10]. Eversince, many workers have studied this effect using the conventional techniques[2,5,6,12,13,15]. Recently Rao and Giri[18] have reported that a change of temperature has little or no effect on the circular R_f values of amino acids. On the other hand, Saifer and Oreskes[22] employing filter paper circles have confirmed the findings of Consden et al., using phenol saturated with water as mobile phase. With a view to clarify the influence of temperature on the movement of amino acids on filter paper discs, experiments have been carried out at 4, 18, 35 and 45 °C with two different solvents and the obtained results are presented in this paper.

In an earlier communication[20] the author has briefly referred to the discrepancies in the R_f values reported by Giri and coworkers (loc. cit.) and later Burma and Chakrabortty[7] have stated that the circular R_f values differ considerably from straight R_f values and explained this on the assumption that the orthognal distribution of the solvent besides the movement of the circular zone in the direction of the flow of the solvent is responsible for the higher R_f values obtained on filter paper discs. In 1954 LeStrange and Müller[14] using inorganic cations have shown that straight R_f values are roughly equal to the squares of the circular R_f values. Earlier Bersin and Müller[3] have separated sugars according to the method of Partridge and Westall[16], but using filter discs, and compared the R_f values making use of the above relationship for the first time. In the present paper attempts have been made to study this relationship between straight and circular R_f values of a few amino

* This work formed a part of the Ph. D. Degree Thesis submitted by the author to the Lucknow University, India.

acids and organic acids, as suggested by BERSIN and MÜLLER[3] and to explain the causes for the discrepancies in circular R_f values of amino acids as reported by earlier workers.

Experimental

The procedure adopted is the same as that followed in the previous publications of the author[19,20]. Whatman No. 1 filter paper discs of 18 cm diameter are used in all these studies. The experiments are conducted in an electrically controlled incubator at 35 ± 1°C (unless otherwise stated) and at low temperatures in a cold room whose temperature is maintained about 4°C, with the help of an incubator.

The amino acid solutions are prepared, applied and detected as suggested by CONSDEN et al.[10]. In those experiments where the influence of saturation on circular R_f values is studied, ordinary petri dishes are substituted by pyrex ones with broad ground glass flanges to keep the inside atmosphere air-tight. The tail is made according to the method of RAO and BERI[17] of about 4—5 mm width in all cases unless otherwise stated.

The straight R_f values are determined by the ascending technique in a cylindrical glass jar of 8″ diameter and 12″ high, covered with a ground glass plate. Whatman No. 1 filter paper of $11^1/_4 \times 11^1/_4$ inch square sheets are employed and the drops are applied on a pencil line $1^1/_4$″ above the edge of the sheet. For keeping the inside atmosphere air-tight vaseline is used. The chromatograms folded in the form of cylinders are tagged and irrigated for 10 hours with n-butanol-acetic acid-water (4:1:1), solvent (kept in the petri dish) at 35°C.

Solvents

The upper layer of the n-butanol-acetic acid-water (4:1:4), after attaining the equilibrium, is used.

Phenol saturated with an aqueous solution containing 6.3% sodium citrate and 3.7% sodium dihydrogen phosphate, is used as a solvent[4] and the aqueous portion is employed for saturating the chromatogram, usually for about 30 min, but in some cases for about 18 hours, here-afterwards referred to as „overnight saturation".

Collidine and 2.6-lutidine solvents used in these experiments are obtained from M/s Fluka meant for chromatographic purposes.

95% ethanol is employed in these studies. n-Propanol-ethyl acetate-water (7:1:2) solvent is prepared according to the directions of ALBON and GROSS[1]. All other solvents used are of reagent grade.

Reagents

Instead of spraying the chromatograms are dipped in 0.2% (w/v) ninhydrine solution in acetone for the development of colour.

The organic acids are detected on chromatograms by spraying with universal indicator solution adjusted to p_H 9—10 as usual.

Results and Discussion

In a previous paper[20] the author has stated that the R_f values of amino acids determined under this technique in n-butanol-acetic acid-water (4:1:5) solvent generally compared favourably with those reported by GIRI but differed from those values of RAO and BERI. With a view to investigate further these discrepancies, the movements of amino acids in collidine solvent are determined under the present technique and compared with those reported by RAO and BERI[17]. The results are presented in Table 1.

From the data given in Table 1 it may be concluded as follows:

1. In the case of all those amino acids that are likely to have R_f values less than 0.2, it has been found that the author's R_f values are lower than those reported by Rao and Beri.

2. For the others whose R_f values are higher than 0.2 the values determined now generally agree with those reported by Rao and Beri.

3. Broadly speaking it may be stated that the differences in R_f values determined either by the present technique or by that of Rao and Beri for the same set of amino acids are very little in most cases when determined in collidine as a solvent than when obtained in n-butanol-acid-water (4:1:5).

Table 1. *Comparative R_f Values of Amino Acids in Collidine Saturated with Water Solvent at 35° C*

Amino acid	Author's	Rao and Beri's
DL-Alanine	0.15	0.21
L-Arginine, HCl*	0.08	0.12
L-Asparagine	0.08	0.10
DL-Aspartic acid	0.05	0.11
L-Cystine	0.04	0.11
L-Glutamic acid	0.04	0.12
Glycine	0.10	0.15
DL-Histidine, 2HCl*	0.13	0.18
DL-Isoleucine	0.38	0.41
DL-Leucine	0.43	0.36
l(+)-Lysine, 2HCl*	0.05	0.13
DL-Methionine	0.38	0.36
DL-Norleucine	0.39	0.40
DL-Norvaline	0.33	0.34
DL-Ornithine, HBr*	0.04	0.14
DL-β-Phenylalanine	0.45	0.40
L-Proline	0.19	0.23
DL-Serine	0.12	0.18
DL-Threonine	0.16	0.19
L-Tryptophan	0.44	0.41
L-Tyrosine	0.44	0.34
DL-Valine	0.29	0.28

* Neutralized with ammonia vapour.

It may be pointed out in this connection that the collidine employed in these determinations may not be of the same quality as that made use of by Rao and Beri. Inspite of this, out of the 22 amino acids tried, 16 of them have almost the same R_f values.

The R_f values of various amino acids determined in five different basic and neutral solvents have been given in Table 2.

Out of the five solvents attempted, pyridine-water (75:25) mixture has the advantage of a single phase system and at the same time has a good resolving power. This particular solvent is useful as it can separate clearly into distinct zones (a) glutamic acid-threonine and (b) aspartic acid-glycine-serine mixtures. The above amino acid mixtures cannot be separated by the most commonly used solvent n-butanol-acetic acid-water (4:1:5). The rest of the four solvents that have been studied here, can only separate mixture (a) but not (b).

All the five solvents tried give good zones on chromatograms out of which the two solvents, viz., n-propanol-ethyl acetate-water and n-butanol-ethanol-water give discrete arcs.

The dependence of R_f values of four amino acids, viz., glutamic acid, proline, threonine and valine on temperature has been determined with two single phase solvent mixtures, namely, n-butanol-ethanol-water

Table 2

The R_f Values of Various Amino Acids in Different Solvents at 35°C

Amino acid	A	B	C	D	E
DL-Alanine	0.30	0.39	0.47	0.71	0.72
L-Arginine, HCl*	0.16	0.25	0.20	0.24	0.64
L-Asparagine	0.22	0.32	0.22	0.42	0.62
DL-Aspartic acid	0.10	0.34	0.28	0.40	0.40
L-Cystine	0.09	0.23	0.17	0.40	0.45
L-Glutamic acid	0.12	0.27″	0.18	0.44	0.56
Glycine	0.22	0.34	0.35	0.50	0.69
DL-Histidine, 2HCl*	0.22	0.32	0.32	0.49	0.68
DL-Leucine	0.58	0.62	0.70	0.86	0.83
1(+)-Lysine, 2HCl*	0.12	,,	0.53″	0.24	0.47
DL-Methionine	0.45	0.56	(0.65 & 0.36)	0.85	0.80
DL-Norleucine	0.—	0.64	0.74	0.90	0.85
DL-Norvaline	0.49	0.52	0.74	0.82	0.88
DL-Ornithine, HBr*	0.13	(0.23 & 0.13)	0.26″	(0.23 & 0.13)	(0.50 & 0.36)
DL-β-Phenylalanine	0.52	0.62	0.82	0.86	0.83
L-Proline	0.38	0.45	0.50	0.75	0.69
DL-Serine	0.24	0.36	0.35	0.64	0.63
DL-Threonine	0.29	0.40	0.42	0.71	0.72
L-Tryptophan	0.44	0.67	0.68	0.87	0.81
L-Tyrosine	0.33	0.60	0.64	0.90	0.68
DL-Valine	0.53	0.51	0.71	0.88	0.80

* Neutralized with ammonia vapour. ″ Streak. A n-butanol:95% ethanol:water (4:1:1). B 2,6-lutidine-water (65:35). C n-propanol-ethyl acetate-water (7:1:2). D pyridine-water (75:25). E n-propanol-ammonia (d. 0.886)-water (32:4:16).

Table 3

Influence of Temperature on the R_f Values of Amino Acids in Two Different Solvents

Amino acid	n-butanol : ethanol : water (4:1:1)				n-propanol : ethyl acetate : water (7:1:2)			
	4°C	18°C	35°C	45°C	4°C	18°C	35°C	45°C
L-Glutamic acid	0.06	0.09	0.12	0.16	0.06	0.16	0.18	0.19
L-Proline	0.26	0.34	0.40	0.50	0.29	0.42	0.50	0.61
DL-Threonine	0.20	0.27	0.29	0.36	0.22	0.32	0.42	0.52
DL-Valine	0.42	0.45	0.53	0.62	0.41	0.53	0.71	0.81

(4:1:1) and n-propanol-ethyl acetate-water (7:1:2) at 4, 18, 35 and 45°C and the R_f values are tabulated in Table 3. The results suggest that there is a gradation in R_f values of an amino acid with a rise in temperature under the experimental conditions. The results obtained here are

in conformity with those of Saifer and Oreskes[22] but not with those of Rao and Giri[18].

In the case of solvents which are not completely miscible with the aqueous phase, the main influence of temperature will be on the solubility of water in the organic phase. To avoid this complication, only single phase solvent systems are made use of in the present studies. Even under these conditions, there is an increase in R_f values of amino acids with a rise in temperature. The results obtained here also find support from the observations of Jirgenson[12] in the case of amino acids and from Sommer[23] in the case of inorganic cations.

In a recent communication Gorbach and coworkers[11] claimed, employing the method of test tube chromatography, that better and faster separations of amino acid mixtures could be obtained at higher temperatures. The present results suggest that an increase in temperature increases not only the rate of flow of the solvent but also gives rise to better results. But, however, it was observed that the zones formed at temperatures higher than 35 °C are a bit diffused. In view of the above finding for obtaining reproducible R_f values it is advisable to run chromatograms under controlled conditions of temperature. This conclusion is further supported by the observations of Rockland and Underwood[21].

Table 4. *The Influence of the Distance Factor on the R_f Value of an Amino Acid by the Method of Rao and Beri*

Amino acid	0 cm	1 cm	2 cm
L-Aspartic acid .	0.24	0.12	0.07
Glycine	0.42	0.40	0.37
DL-Leucine . . .	0.82	0.77	0.74
DL-Phenylalanine	0.82	0.79	0.73
L-Proline	0.83	0.82	0.80
DL-Threonine . .	0.56	0.48	0.45
DL-Valine . . .	0.75	0.71	0.68

Solvent: Phenol saturated with salt solution.

In order to study further the possible influence of saturation of the chamber in relation to the 'distance factor' on the R_f values of amino acids, experiments have been planned both on the lines of Rao and Beri and of the present author, using phenol solvent. In Table 4 are recorded the R_f values obtained by applying the spots at 0,1 and 2 cm from the formation of the tail. In all these experiments the chromatograms are equilibrated with water-rich portion of the phenol solvent overnight. The equilibrium is only disturbed for less than a minute for introducing the solvent. The chromatograms are irrigated for 3 hours in all cases, as the solvent migrates very little distance within the usual period of $1^1/_2$ hours. It is found from the Table 4 that there is a regular decrease in the R_f values of amino acids as the distance of the spot from the centre of the filter disc increases. This lowering is much more marked only in the case of aspartic acid which has a low R_f value when compared to others.

With a view to study critically the influence of saturation on the R_f values, chromatograms have been equilibrated with the aqueous portion of the phenol solvent for different intervals viz., 0, $^1/_2$ hour and overnight and then irrigated with the solvent to determine the R_f values of amino acids. The solutions are applied both at 1 and 2 cm away from the wick and the experiments have been carried out according to the author's technique and the results are listed in Table 5. The data presented suggest that the degree of saturation of a filter disc does not influence the R_f values in horizontal migration methods, provided the apparatus used is *reasonably small, compact and air-tight*. The results further suggest that there is a decrease in R_f value of an amino acid with low R_f value, when

Table 5. *Influence of Saturation on the R_f Value of an Amino Acid*

Amino acid	1 cm			2 cm		
	Saturation			Saturation		
	No	$^1/_2$ hour	Overnight	No	$^1/_2$ hour	Overnight
L-Aspartic acid	0.26	0.28	0.34	0.22	0.21	0.22
Glycine	0.52	0.55	0.57	0.45	0.46	0.48
DL-Leucine	0.88	0.87	0.88	0.85	0.85	0.85
DL-Phenylalanine	0.90	0.86	0.83	0.88	0.87	0.84
L-Proline	0.93	0.90	0.90	0.90	0.91	0.89
DL-Threonine	0.57	0.60	0.62	0.55	0.56	0.57
DL-Valine	0.81	0.80	0.83	0.79	0.82	0.79

Solvent: Phenol saturated with salt solution.

the position of the drop is shifted from 1 to 2 cm from the centre of the filter disc. The contradictory R_f values reported by earlier workers cannot, therefore, be traced to lack of saturation in the chamber, as claimed by BURMA and CHAKRABORTTY[8]. A similar finding has been reported by BLOCK[5] who has stated that saturation of a small, compact apparatus is not necessary for obtaining reproducible results, even though it is found by several workers (CONSDEN et al.[10], MCFARREN[15], WINSTEN[24]) that saturation of big chromatographic chambers is essential for obtaining good results. The results reported above are in complete agreement with those of SAIFER and ORESKES[22] as far as the role of equilibration of a chromatogram with the aqueous phase is concerned, but the pressent results do not support their claim that greater saturation resulted in irregular circular zones. It is of interest in this connection to refer to a very recent observation of CLAYTON[9] who has studied the influence of volume of the chamber, the volume of developing solvent and the volatility of the organic solvent on the R_f values of amino acids. He claimed that these effects could not be eliminated by preequilibration.

A close examination of Tables 4 and 5 would suggest that the R_f values determined by RAO and BERI's technique generally agree with

those determined by the author's method, only when the drop is applied at 2 cm, but not at 1 cm away from the centre of the filter disc. From the above observations it would now appear that the discrepancies in the R_f values of amino acids reported by earlier workers may mainly be due to differences in techniques as a whole, rather than any single factor that is involved in the procedure, adopted by them.

Table 6. *Relationship between ‚Straight' and ‚Circular' R_f Values of Organic and Amino Acids in n-Butanol-Acetic Acid-Water (4:1:1) Solvent at 35° C*

Acid	Straight R_f value	Circular R_f value ‚r'	Square of circular R_f value ‚r^2'
Citric acid . . .	0.42	0.62	0.38
Fumaric acid . .	0.84	0.86	0.74
Lactic acid . . .	0.80	0.84	0.71
Malic acid . . .	0.54	0.74	0.55
Oxalic acid . . .	0.33	0.54	0.29
Salicylic acid . .	0.96	0.96	0.92
Succinic acid . .	0.79	0.87	0.76
Tartaric acid . .	0.31	0.51	0.26
L-Glutamic acid	0.22	0.39	0.15
DL-Isoleucine . .	0.68	0.80	0.64
1(+)-Lysine . .	0.09	0.30	0.09
DL-Serine . . .	0.15	0.31	0.10

In order to examine the relationship between the ‚straight' and ‚circular' R_f values the movement of four amino acids and eight organic acids have been obtained employing n-butanol-acetic acid-water (4:1:1) solvent at 35° C and the results are tabulated in Table 6. Recently Rao and Beri[17] have stated that ‚circular' R_f values of amino acids differ considerably from ‚straight' R_f values. The present studies confirm these findings to a certain extent. There is a great deal of difference in ‚straight' and ‚circular' R_f values of amino acids and organic acids having low and medium R_f values in the solvents so far studied. But this difference tends to become lesser for substances having higher R_f values, say above 0.80. However, the squares of the circular R_f values of these acids are found to be almost equal to the straight R_f values (Table 6).

Summary

1. Differences in circular R_f values determined either by the present technique or by Rao and Beri's are very little, when determined in collidine solvent.

2. The circular R_f values of various amino acids in five different basic and neutral solvents are presented. Of these pyridine-water (75:25) is found to be the best.

3. The influence of temperature on the circular R_f values of some amino acids at four different temperatures has been examined. It appears that better separations of a mixture of amino acids can be achieved at a higher temperature, say 35° C than at a lower temperature, viz., 4° C. But, however, above 35° C the zones of amino acids seem to diffuse.

4. The effects of ‚distance factor' and the period of equilibration of a chromatogram on the circular R_f values of amino acids have been critically examined with a view to clarify the discrepancies in R_f values of amino acids reported by earlier workers. Even though distance factor influences the R_f values, the other factors do not seem to effect much the R_f values of amino acids under the present study.

5. The squares of circular R_f values of certain number of organic and amino acids are found to be nearly equal to their straight R_f values.

Acknowledgment. The author wishes to record his thanks to late Mr. M. R. Nayar, Reader in Chemistry, Lucknow University and Dr. D. L. Shrivastava, Deputy Director, Central Drug Research Institue, for constant encouragement and guidance. His thanks are also due to Prof. A. C. Chatterji, Ex-Head of the Chemistry Department, Lucknow University and to Dr. B. Mukerji, Director, Central Drug Research Institute, Lucknow, for laboratory facilities and their kind interest in this work.

References

[1] Albon, N., and D. Gross: Analyst **77**, 410 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 209 (1953). — [2] Bate-Smith, E. C.: Biochem. Soc. Symposia **3**, 62 (1950). — [3] Bersin, T., and A. Müller: Helv. chim. Acta **35**, 475 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 443 (1952/53). — [4] Biochemical Institute Studies IV (Univ. of Texas Publication, U.S.A.) p. 25 (1951). — [5] Block, R. J., R. LeStrange and G. Zweig: „Paper Chromatography-A Laboratory Manual", Academic Press, New York, (1952). — [6] Burma, D. P.: Nature **168**, 565 (1951). — [7] Burma, D. P., and H. C. Chakrabortty: Current Sci. (India) **22**, 238 (1953). — [8] Burma, D. P., and H. C. Chakrabortty: Anal. chim. Acta **13**, 248 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 429 (1956). — [9] Clayton, R. A.: Analyt. Chemistry **28**, 904 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 460 (1957). — [10] Consden, R., A. H. Gordon and A. J. P. Martin: Biochemic J. **38**, 224 (1944); cf. Z. analyt. Chem. **130**, 296 (1949/50). — [11] Gorbach, G., H. Demmel and S. Gräsböll: Mikrochim. Acta **1955**, 1037; cf. Z. analyt. Chem. **154**, 236 (1957). — [12] Jirgenson, B.: University of Texas Publication Rept. No.: 5109, 56 (1951). — [13] Kowkabany, G. N., and H. G. Cassidy: Analyt. Chemistry **24**, 643 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 198 (1953). — [14] LeStrange, R. J., and R. H. Müller: Analyt. Chemistry **26**, 953 (1954). — [15] McFarren, E. F.: Analyt. Chemistry **23**, 168 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 363 (1952). — [16] Partridge, S. M., and R. G. Westall: Biochemic. J. **42**, 238 (1948). — [17] Rao, P. S., and R. M. Beri: Proc. Indian Acad. Sci. **36**, 370 (1952). — [18] Rao, T., and K. V. Giri: J. Indian Inst. Sci. **35**, 77 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 429 (1956). — [19] Rao, V. K. Mohan: J. sci. industr. Res. (India) **11 B**, 277 (1952); **13 B**, 280 (1954); **14 B**, 161 (1955). — [20] Rao, V. K. Mohan: J. sci. industr. Res. (India) **13 B**, 342 (1954). — [21] Rockland, L. B., and J. C. Underwood: Analyt. Chemistry **26**, 1557 (1954); vgl. diese Z. **147**, 212 (1955). — [22] Saifer, A., and I. Oreskes: Analyt. Chemistry **25**, 1539 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 128 (1955/56). — [23] Sommer, G.: Z. analyt. Chem. **147**, 241 (1955). — [24] Winsten, W. A.: Science **107**, 605 (1948).

Dr. V. K. Mohan Rao,
Central Drug Research Institute, Chattar Manzil Palace, Lucknow (India)

Aus dem Hauptlaboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke A. G. Linz

Beitrag zur spektralphotometrischen Biuretbestimmung in Harnstoff

Von
J. Sverak

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. April 1959)

Bei der Herstellung von Harnstoff fallen, je nach Betriebsfahrweise, Harnstoffprodukte mit mehr oder weniger hohen Biuretgehalten an. Erwartet wird ein Harnstoff mit möglichst niedrigem Biuretgehalt, da Biuret im allgemeinen ein unerwünschter Begleitstoff ist.

Für den Nachweis und die Bestimmung von Biuret wird meist die Biuretreaktion (rotviolette Färbung der wäßrigen Lösung bei Zusatz von Kupfersulfat und Lauge) herangezogen, über die man zusammenfassende Literaturübersichten bei F. Kurzer[2] sowie M. I. Plechan u. N. I. Gawrilow[4] findet. Daß bei Anwendung der Biuretreaktion zur quantitativen Biuretbestimmung keine exakten Werte erhalten werden können, wiesen G. C. Ellis u. R. L. Formanini[1] nach. Sie haben in ihrer Arbeit zur Biuretbestimmung die Fehlingsche Lösung herangezogen und auf die Vorteile dieser komplexen Kupfersalzlösung bei Produkten mit relativ hohen Biuretgehalten (1,7—91,4%) hingewiesen.

Alle Bestimmungsverfahren von Biuret mit Kupfer als Metallkomplexatom werden bei gleichzeitig vorhandenen NH_4-Ionen durch Bildung des blauen Kupfertetramminkomplexes stark gestört. Wir haben daher nach einer weniger störanfälligen Reaktion gesucht, die sowohl für genaue Messungen als auch für rasche „halbquantitative" Bestimmungen geeignet ist und im *Nickelbiuretkomplex* eine passende Bestimmungsform gefunden.

Grundlage des Bestimmungsverfahrens

Es ist bekannt, daß bei der klassischen Biuretreaktion sowohl die Lauge durch viele andere alkalisch reagierende Verbindungen (Amine usw.) als auch das Kupfersulfat durch andere Kupfersalze, aber auch durch andere Metallsalze wie z. B. Nickel-, Kobalt- oder Cadmiumsalze ersetzt werden kann. Schiff[5] hat bereits im Jahre 1897 eine Nickel-Biuretverbindung isoliert. Weitere Nickel-Biuretverbindungen wurden z. B. von W. Traube u. W. Wolff[6] hergestellt. Zur Proteinbestimmung haben M. I. Pechmann u. A. M. Kan[3] sowohl die gelbe Nickel-Biuretkomplexverbindung

als auch die rotbraune Kobalt-Biuretkomplexverbindung herangezogen. Um die bei der klassischen Biuretbestimmung auftretenden Fehler, wie Adsorption des Komplexes am ausfallenden Hydroxyd, Peptisations-

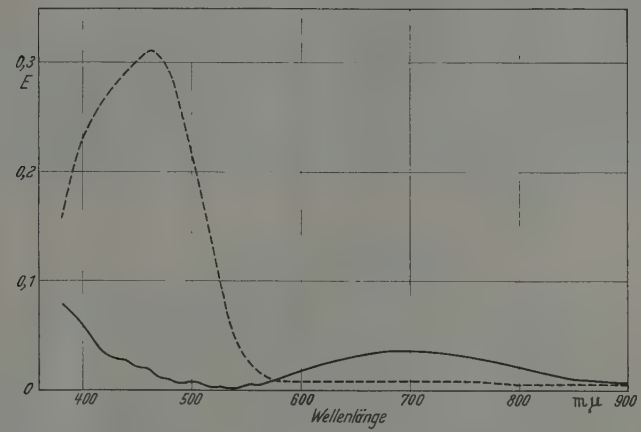

Abb. 1. Absorptionskurven von ——— alkalischer Nickeltartratlösung (5 ml Reagenslösung/100 ml), - - - - - alkalischer Nickeltartratlösung + 150 mg Biuret/100 ml

erscheinung usw. zu vermeiden, haben wir bei unseren Untersuchungen eine alkalische, Seignettesalz enthaltende Nickelsalzlösung von grüner Farbe verwendet. Diese komplexe Nickelsalzlösung verfärbt sich auf Zusatz von Biuret mehr oder weniger nach Gelb. Der Farbunterschied grün und gelb mit seinen Zwischenstufen kann visuell gut festgestellt werden, er erlaubt eine Abschätzung auf $\pm 0{,}1\%$ Biuret für rasche Bestimmungen im Betrieb und eignet sich sowohl zur colorimetrischen als auch zur spektrophotometrischen Bestimmung von Biuret, wobei gleichzeitig vorhandene NH_4-Ionen viel weniger stören, als bei der Biuretbestimmung mit Fehlingscher Lösung. Durch Messungen im UV-Bereich ist es möglich, selbst kleine Biuretgehalte unter $0{,}05\%$ zu bestimmen. Durch die Möglichkeit der visuellen Schätzung ist der Meßbereich leicht feststellbar.

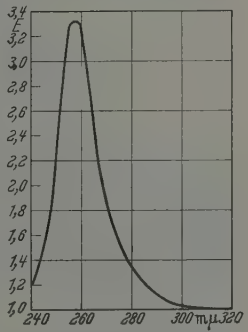

Abb. 2. Absorptionskurve von 25 mg Biuret/100 ml mit alkalischer Nickeltartratlösung gegen Blindwert gemessen. Aufnahmebedingungen wie Abb. 5

In Abb. 1 ist die Absorptionskurve der reinen Reagenslösung und einer solchen mit 6% Biuret im Bereich von 320—1000 mμ wiedergegeben. Der größte Unterschied in der Lichtdurchlässigkeit liegt bei 455—465 mμ.

Für den UV-Bereich gibt Abb. 2 (S. 179) die Absorptionskurve wieder. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich ist, ist in diesem Bereich die Messung bei 260 mμ am geeignetsten.

Temperatur- und Zeiteinfluß

Bei der Entwicklung des Nickelbiuretkomplexes handelt es sich um eine zeit- und temperaturabhängige Gleichgewichtseinstellung, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist. In dieser graphischen Darstellung sind die Prozente Lichtdurchlässigkeit gegen die Entwicklungszeit (in Stunden) aufgetragen und die bei 1% und bei 2% Biuret bei 15 °C, 25 °C und 35 °C erhaltenen

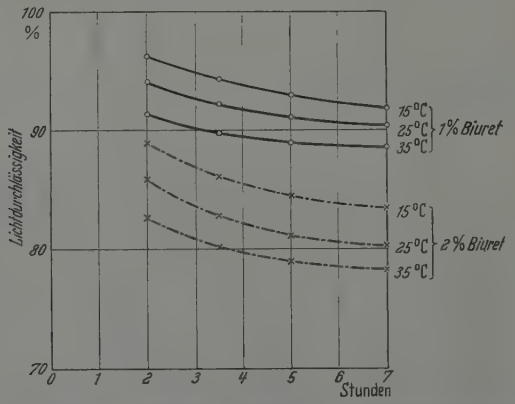

Abb. 3. Temperatur- und Zeiteinfluß bei der Biuretbestimmung mit alkalischer Nickeltartratlösung Beckman DU; λ = 465 mμ; 1 cm Corexküvette

Meßwerte eingetragen. Wie zu erwarten ist, nimmt die Lichtabsorption in den ersten Stunden rasch zu und ändert sich bei 25 °C bzw. 35 °C nach der 5. Std nur mehr wenig. Läßt man die Farbentwicklung durch halbstündiges Verweilen bei 75 °C (s. S. 181) vor sich gehen, dann erhält man die gleichen Werte wie nach fünfstündiger Entwicklung bei Zimmertemperatur. Daraus ergibt sich die Forderung, bei Biuretbestimmungen stets Eichproben unter denselben Bedingungen mit anzusetzen und zu messen.

Einfluß von NH_4-Ionen

Gleichzeitig im Harnstoff vorhandene Ammoniumsalze bis zu einem Gehalt von 2% NH_4 stören bei der Biuretbestimmung mit alkalischer Nickeltartratlösung kaum, im Gegensatz zur Bestimmung mit Fehlingscher Lösung, die gegen NH_4-Ionen sehr störanfällig ist. Die Entfernung störender NH_4-Ionen kann nach G. C. ELLIS u. R. L. FORMANINI[3] mittels Ionenaustauschern leicht und ohne Festhalten von Biuret vorgenommen werden.

Wir verwenden für die Abtrennung der NH_4-Ionen den Ionenaustauscher Dowex 50 in der Korngröße 0,2—0,5 mm, Säulenhöhe 140 mm, Säulendurchmesser 10 mm, bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 5 ml/min. Der Austauscher wird mit 4 n Salzsäure vorbehandelt und mit dest. Wasser chlorfrei gewaschen. Proben, die das Ammoniumsalz als Carbonat enthalten, müssen vor dem Aufgeben der Probenlösung auf den Ionenaustauscher durch Ansäuern CO_2-frei gemacht werden, da sich ansonsten in der Austauschersäule CO_2-Gas bildet, das die Säulenfüllung durch Aufwirbeln der Körner des Austauschers zerstört.

Die Entfernung von NH_4-Ionen kann auch durch Schütteln der zu behandelnden Probe mit dem Ionenaustauscher erfolgen.

Experimentelles

Reagentien und Apparate

Biuret-Stammlösung. 6.25 g Biuret* werden in einem 500 ml-Meßkolben mit bidestilliertem Wasser in Lösung gebracht und zur Marke aufgefüllt. 1 ml dieser Stammlösung enthält 12,5 mg Biuret. Da wir bei unseren Untersuchungen mit 2,5 g Harnstoff in 100 ml Lösung arbeiten, entspricht ein Zusatz von 2 ml obiger Biuretstammlösung einem Biuretgehalt von 1% bezogen auf die Harnstoffeinwaage.

Alkalische Nickeltartratlösung. Lösung I: Man bringt 36,0 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ p.a. (E. Merck) in einem 500 ml-Meßkolben mit dest. Wasser in Lösung und füllt mit Wasser zur Marke auf. — Lösung II: Man löst 133,0 g KOH p.a. und 173 g krist. Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) in einem 500 ml-Meßkolben in dest. Wasser und füllt zur Marke auf.

Reagenslösung. Gleiche Volumteile der Lösungen I und II werden zusammengegossen und gemischt. In Polyäthylenflaschen aufbewahrt ist diese Reagenslösung mehrere Wochen haltbar.

Apparate. Spektralphotometer Beckman DU, 1cm-Küvetten aus Corexglas, 1 cm-Quarzküvetten.

Spektrophotometrische Biuretbestimmung mit alkalischer Nickeltartratlösung

Herstellung der Eichkurve

In 100 ml-Meßkolben werden je 2,5 g biuretfreier kristall. Harnstoff** oder eine dieser Harnstoffmenge entsprechende Harnstofflösung und 2, 4, 6, 8 usw. ml der Biuretstammlösung eingebracht. Nach dem Verdünnen mit dest. Wasser auf etwa 50 ml pipettiert man genau 5 ml obiger Reagenslösung ein, füllt mit dest. Wasser bis zur Marke auf, mischt und mißt nach 5 Std bei 465 mμ. Dieselben Resultate erhält man, wenn man vor dem Auffüllen die Entwicklung bei 75°C durch 30 min vornimmt, nach dem Abkühlen mit dest. Wasser zur Marke auffüllt und dann die Messungen durchführt.

Abb. 4 (S. 182) zeigt eine so erhaltene Eichkurve bei Messungen von 0—1,4% Biuret, bei 465 mμ in 1 cm Corexküvetten gegen eine biuretfreie Lösung als Blindwert nach 5 bzw. 24 Std Entwicklung. Bis zu Biuretgehalten

* Biuret der Fa. Fluka (Buchs, Schweiz) wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt; FP = 190—192°C.

** Steht kein biuretfreier Harnstoff zur Verfügung, so kann, ohne größere Fehler zu begehen, die Eichreihe mit Biuret allein hergestellt werden.

von 5% genügt der Zusatz von 5 ml obiger Reagenslösung, bei höheren Biuretgehalten (5—10%) sind 10 ml Reagenslösung, bei 12—20% Biuret 20 ml Reagenslösung notwendig, damit das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist.

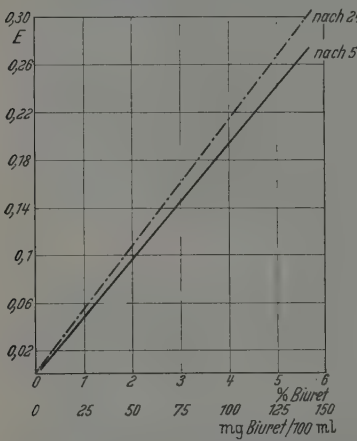

Abb. 4. Extinktionsmessung bei Biuretbestimmungen mit 5 ml alkalischer Nickeltartratlösung. Abhängigkeit der Extinktion von der Entwicklungszeit. Beckman DU; $\lambda = 465$ mμ; 1 cm Corexküvette

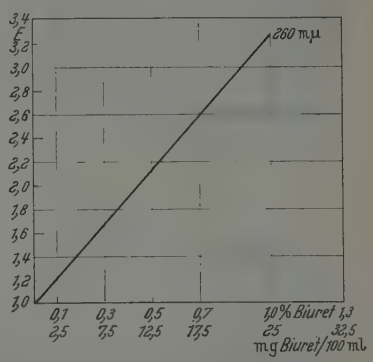

Abb. 5. UV-Spektrophotometrische Biuretbestimmung mit alkalischer Nickeltartratlösung (5 ml Reagenslösung/100 ml). Beckman DU; $\lambda = 260$ mμ; Wasserstofflampe, 1 cm-Quarzküvette 10× Eichen; Spalt 0,04 mm, Multiflex 5

Bei Messungen kleiner Biuretgehalte im UV-Licht erhält man eine Eichgerade, wie sie für 0—1,3% Biuret in Abb. 5 mit den Meßbedingungen wiedergegeben ist*.

Ausführung der Biuretbestimmung in Harnstoffproben

Von kristallisiertem Harnstoff werden 0,25 g in einem 100 ml-Meßkolben mit ungefähr 50 ml dest. Wasser in Lösung gebracht, mit 5 ml Reagenslösung versetzt und wie bei der Herstellung der Eichreihe beschrieben, weiterbehandelt.

Von geprillten Harnstoffproben verwenden wir, um gute Durchschnittswerte zu erhalten, größere Einwaagen. 25 g Probe werden im 500 ml-Meßkolben in dest. Wasser gelöst und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 50 ml (entspr. 2,5 g Harnstoff) zur Biuretbestimmung eingesetzt.

Bei Futterharnstoffproben, die z. B. mit Kleie oder Schrotteilchen versetzt sind, kann die beim Auflösen auftretende Gelbfärbung und Trübung durch Adsorption an einer Al_2O_3-Säule entfernt werden**.

Für die Säulenfüllung (⌀ 8 mm, l = 100 mm) dient Aluminiumoxyd „Woelm" (alkalifrei, annähernd neutral). In der ersten durchlaufenden Fraktion kann eine Konzentrationsverschiebung bezüglich des Biuretgehaltes durch Adsorption von

* Die Biuretbestimmung kann auch mit einem Colorimeter durchgeführt werden. Wir haben solche Messungen mit dem Lange-Colorimeter Mod. IV unter Vorschaltung des Interferenzfilters Blau (405 mμ) in 30 mm Küvetten und unter Verwendung des Multiflex-Galvanometers MGF2 ausgeführt.

** Private Mitteilung des Herrn Dipl. Chem. S. HÖLZEL vom hiesigen Laboratorium.

Wasser eingetreten sein. Der erste Durchlauf ist daher zu verwerfen. Eine Adsorption von Biuret an der Aluminiumoxydsäule tritt nicht auf. Die spektralphotometrische Biuretbestimmung erfolgt wie oben beschrieben in einem aliquoten Teil der zweiten Fraktion.

Visuelle Abschätzung des Biuretgehaltes

Zum visuellen Vergleich der zu prüfenden Lösungen stellt man sich, wie bereits beschrieben (s. S. 181), eine Eichreihe her, wobei es aber bei Biuretgehalten unter 1,5% günstiger ist, die Reagensmenge von 5 ml auf 2 ml zu verringern. Der Farbunterschied zwischen der grünen Nickelkomplexsalzlösung und der gelben Nickel-Biuretkomplexlösung ist sehr gut zu sehen; es kann so der Biuretgehalt innerhalb $\pm$ 0,1 abs.% geschätzt werden, was für manche Zwecke ausreichend genau ist.

Auf Grund des so ermittelten Biuretgehaltes der Probe kann man die geeignete genaue Meßmethode (Messung bei 465 mμ oder 260 mμ) auswählen. (Bei der Bestimmungsmethode mit Fehlingscher Lösung ist eine Abschätzung viel schwieriger möglich.)

Reproduzierbarkeit der Messungen

In Tab. 1 sind die Ergebnisse von jeweils sechs voneinander unabhängigen Bestimmungen bei verschiedenen Biuretgehalten nach 24stündiger Farbentwicklung zusammengestellt (Messung bei 465 mμ). Die Zahlen lassen die sehr gute Reproduzierkeit der Analysenergebnisse erkennen.

Tabelle 1

Vorgelegt Prozente Biuret	1	2	3	4	5
gefunden Prozente Biuret	1,00	1,95	2,97	4,10	5,00
	1,02	2,07	3,05	4,02	4,98
	1,00	1,97	2,98	4,02	4,98
	0,97	1,98	2,97	3,97	5,00
	1,00	2,00	3,04	3,99	4,95
	1,05	1,99	2,98	3,92	5,02
Mittelwert	1,007	1,993	2,998	4,003	4,988
Standardabweichung	0,026	0,041	0,037	0,060	0,04
Varianz (in Prozenten)	2,58	2,06	1,23	1,50	0,48

$\bar{s}_x = 0{,}037$

Zum Vergleich der drei Bestimmungsmethoden mit Nickeltartrat, mit Fehlingscher Lösung sowie mit Kupfersulfat und Kalilauge haben wir Versuche durchgeführt, deren Resultate Tab. 2 enthält.

Tabelle 2

	Prozente Biuret bestimmt mit		
	Nickeltartrat	Fehlingscher Lösung	$CuSO_4$ + KOH
Probe 1	2,00	2,03	1,97
	2,00	2,00	2,07
	2,00	2,00	2,20
Probe 2	3,70	3,70	3,88
	3,72	3,90	3,51
	3,70	3,66	3,73
	3,72	3,72	3,77

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, zeigen die mit Nickeltartrat erhaltenen Werte die geringsten Streuungen.

Zusammenfassung

Es wird über eine Methode zur Bestimmung von Biuret in technischem Harnstoff mit alkalischer Nickeltartratlösung berichtet, welche sich zur visuellen Abschätzung und zur spektralphotometrischen Bestimmung gut eignet. Die Messungen erfolgen im allgemeinen bei 465 mμ, geringe Biuretgehalte (unter 0,5%) können durch Absorptionsmessungen bei 260 mμ bestimmt werden. Vorteile des neuen Verfahrens gegenüber den Bestimmungsmethoden mit Fehlingscher Lösung bzw. mit Kupfersulfat und Lauge sind u. a. die geringere Störung durch gleichzeitig vorhandene Ammoniumsalze, sowie die gute Möglichkeit der visuellen Schätzung des Biuretgehaltes.

Herrn Doz. Dr. W. Leithe danke ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen, der Österreichische Stickstoffwerke A. G. für die Erlaubnis zur Veröffentlichung und Herrn F. Hoskowetz für die sorgfältige Durchführung der Untersuchungen.

Literatur

[1] Ellis, G. C., u. R. L. Formanini: J. Agr. Food Chem. **3**, 615 (1955). — [2] Kurzer, F.: Chem. Rev. **56**, 95 (1956). — [3] Pechman, M. I., u. A. M. Kan: Ž. obšč. chim. **20**, (82) 2105—10 (1950). — [4] Plechan, M. I., u. N. I. Gawrilow: Fortschr. Chem. (russ.) **17**, 85—95 (1948). — [5] Schiff, H.: Liebigs Ann. Chem. **299**, 236 (1897). — [6] Traube, W., u. W. Wolff: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 43 (1927).

Dr. J. Sverak, Hauptlaboratorium der Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz/D., St. Peter 224 (Österreich)

Aus den Forschungslaboratorien der Holzverzuckerungs AG Domat/Ems, Schweiz

Quantitative Bestimmung von Cyanhydrinen

Von

Claus Berther, Konrad Kreis und Otto Buchmann

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. Mai 1959)

Die Dissoziation von Cyanhydrinen ist von verschiedenen Autoren[4,5,9] untersucht worden. W. J. Jones[2] hat folgende Formulierung für das Gleichgewicht aufgestellt:

$$R_2C(OH)CN \rightleftarrows R_2C = O + HCN. \qquad (a)$$

Die Dissoziationsgeschwindigkeit wird durch Amine stark katalysiert. Acetoncyanhydrin erreicht den Gleichgewichtszustand innerhalb 18 Std, während durch Zugabe eines Amins die Gleichgewichtseinstellung augenblicklich erfolgt[8]. Auch die reinen Cyanhydrine der aliphatischen Reihe dissoziieren nach längerem Stehen bis zu 10%. Zur analytischen Bestimmung des Gleichgewichtes wurde bis jetzt die Menge der freien Cyanwasserstoffsäure mit Silbernitrat nach Liebig oder Denigès[3] gemessen.

Wir haben nun eine direkte Bestimmungsmethode für Cyanhydrine gefunden, die darauf beruht, daß die bei der Gleichgewichtseinstellung auftretende Cyanwasserstoffsäure fortlaufend abgefangen wird, so daß eine vollständige Dissoziation in das entsprechende Keton resp. den Aldehyd auftritt.

Cyanidionen bilden mit Nickel in ammoniakalischer Lösung einen stabilen Komplex:

$$4\,CN^- + Ni^{++} \rightarrow [Ni(CN)_4]^{--}. \qquad (b)$$

Auf dieser Komplexbildung beruht die Bestimmung von Cyaniden nach F. Huditz u. H. Flaschka[1] mit ÄDTA und dem Murexidindicator nach Schwarzenbach[7]. Diese Titration eignet sich sowohl für Makro- als auch für Mikrobestimmungen.

Unter Beachtung einiger Vorsichtsmaßnahmen läßt sich die Methode auch auf die Cyanhydrine übertragen. Das dazu notwendige Ammoniak besitzt dabei genügend katalytische Wirkung, um die vollständige Rückbildung zu Cyanwasserstoffsäure und dem entsprechenden Keton resp. Aldehyd augenblicklich zu bewerkstelligen. Man wägt eine bestimmte Menge des Cyanhydrins ein, gibt einen gemessenen Überschuß an eingestellter Nickelsulfatlösung zu, versetzt mit genügend konz. Ammoniak und titriert die nicht verbrauchte Nickellösung mit ÄDTA auf Murexid zurück.

Die Cyanwasserstoffsäure, die dem Gleichgewicht entspricht, wird selbstverständlich auch mittitriert. Bei der Bestimmung von frisch destillierten und stabilisierten Cyanhydrinen ist dieser Fehler zu vernachlässigen. So enthält Acetoncyanhydrin nach der Destillation nur etwa 0,5‰ Cyanwasserstoff. Produkte, die durch längeres Stehen die Gleichgewichtslage erreicht haben, können jedoch merkliche Mengen Blausäure enthalten. Man kann diese nach C. H. Li and T. D. Stewart[6] titrieren, oder vor der Bestimmung des Cyanhydrins mit Stickstoff aus der Probe ausblasen.

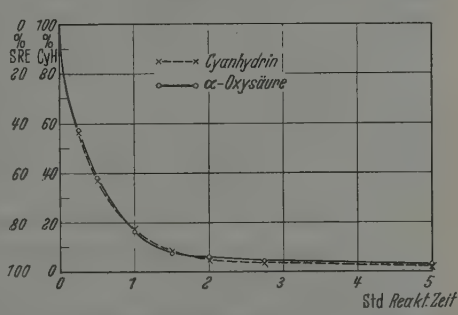

Abb. 1. *Verseifung eines Cyanhydrins.* Je Probe: 2 mMol Cyanhydrin, 4,5 g 20%ige Schwefelsäure; Temperatur 119° C

Anwendungen

Die beschriebene Methode erlaubt es, auf einfache Art Verseifungen von Cyanhydrinen zu α-Oxysäuren fortlaufend zu verfolgen. In Abb. 1 ist zur Kontrolle zugleich die auftretende α-Oxysäure bestimmt worden.

Cyanhydrine können sich mit Ammoniak zu den entsprechenden Aminonitrilen umsetzen, die als Ausgangsprodukte zur Herstellung von

α-Aminosäuren dienen. Die Umsetzung kann schon in verdünnter wäßrig-ammoniakalischer Lösung vor sich gehen. Aus diesem Grunde müssen bei der Bestimmung zuerst die Nickelsulfatlösung und dann erst das Ammoniak zugegeben werden. Da eine Rückbildung des Aminonitrils in das

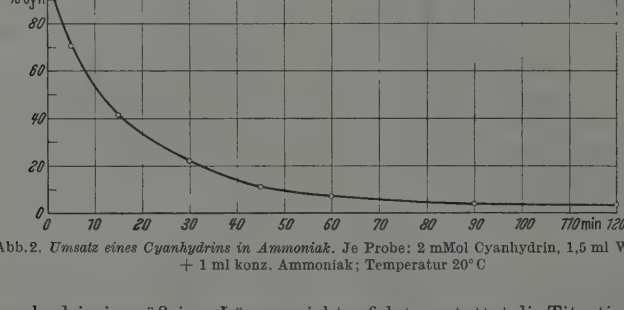

Abb. 2. *Umsatz eines Cyanhydrins in Ammoniak.* Je Probe: 2 mMol Cyanhydrin, 1,5 ml Wasser + 1 ml konz. Ammoniak; Temperatur 20° C

Cyanhydrin in wäßriger Lösung nicht erfolgt, gestattet die Titration eine elegante Umsatzbestimmung bei der Reaktion mit Ammoniak (Abb. 2).

Arbeitsvorschrift

Die Einstellung von Normallösungen ist von F. Huditz u. H. Flaschka[1] bereits beschrieben worden.

1–2 mMol des Cyanhydrins werden auf der Analysenwaage eingewogen und anschließend mit 5 oder 10 ml 0,1 m Nickelsulfatlösung versetzt. Dann werden 100 ml Wasser, 10 ml konz. Ammoniak und eine Spatelspitze Murexid zugegeben. Der Indicator ist mit Kochsalz 1:500 verschnitten. Die überschüssige Nickellösung wird mit 0,1 m ÄDTA-Lösung zurücktitriert. Der Farbumschlag von Gelb nach Rotviolett ist auf den Tropfen genau, wenn nicht zuviel Indicator zugegeben wird. Bei der Bestimmung von wasserunlöslichen Cyanhydrinen schüttelt man vor der Titration während 15 min kräftig durch. Da nach der Gleichung (b) für 4 CN^--Ionen nur 1 Ni^{++}-Ion gebraucht wird, d. h. also sehr genau titriert werden muß, müssen fettfreie Büretten mit 0.01er Teilung mit Polyäthylenspitzen verwendet werden.

2,5 ml 0,1 m Nickelsulfatlösung entsprechen 1 mMol Cyanhydrin.

Testbestimmungen

Acetoncyanhydrin: Destilliert über eine 15 cm Füllkörperkolonne $KP_{2,5}$ 48° C, n_D^{25} 1,3983; Resultate: 99,8, 99,5 und 99,4% Acetoncyanhydrin.

Valeraldehydcyanhydrin: Destilliert über eine 15 cm-Füllkörperkolonne $KP_{0,2}$ 66° C n_D^{20} 1,4270; Resultate: 99,7, 99,8 und 100% Valeraldehydcyanhydrin.

Folgende Substanzen wurden nach 3tägigem Stehen titriert:

Acetaldehydcyanhydrin: 97,2, 97,3%; Butyraldehydcyanhydrin: 98,0, 96,5%; Acroleincyanhydrin: 93,0, 92,4%; Benzaldehydcyanhydrin: 85,8, 85,5%; Cyclohexanoncyanhydrin: 96,5, 95,9%.

Zusammenfassung

Es wird eine Titrationsmethode zur direkten Bestimmung von Cyanhydrinen beschrieben. Verseifung der Cyanhydrine zu α-Oxysäuren und Umsetzungen mit Ammoniak zu Aminonitrilen können damit fortlaufend verfolgt werden.

Literatur

[1] Huditz, F., u. H. Flaschka: diese Z. **136**, 185 (1952). — [2] Jones, W. J.: J. chem. Soc. 1560 (1914). — [3] Kolthoff, I. M.: Textbook of quant. Inorg. Anal. (Verl. Mc.Millan Co. 1936, N.Y.). — [4] Lapworth, A.: Trans. chem. Soc. **79**, 1268 (1901); **83**, 1001 (1903). — [5] Lapworth, A., and R. H. F. Manske: J. chem. Soc. 2533 (1928); 1976 (1930). — [6] Li, C. H., and T. D. Stewart: J. Amer. chem. Soc. **59**, 2596 (1937). — [7] Schwarzenbach: Druckschrift der Fa. Siegfried AG. Zofingen, Schweiz. — [8] Stewart, T. D., and B. J. Fontana: J. Amer. chem. Soc. **62**, 3281 (1940). — [9] Ultee, A. J.: Recueil trav. chim. Pays-Bas **28**, (1) 248 (1909).

Inventa, AG. für Forschung und Patentverwertung, Zürich 22, Postfach 683 (Schweiz)

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Anwendung von Siloxen als Chemiluminescenz-Indicator in der Permanganometrie

Von

L. Erdey, I. Buzás und L. Pólos

(Eingegangen am 14. Mai 1959)

Zu zahlreichen maßanalytischen Bestimmungen wandten wir bereits Chemiluminescenz-Indicatoren mit gutem Erfolg an. In dunklen Lösungen, wo Farbindicatorem nicht gebraucht werden konnten, funktionierte z. B. Lucigenin als reversibler Redox- und Säure-Basen-Indicator ausgezeichnet[5,6]. Als Säure-Basen-Indicator läßt sich auch Lophin[7] anwenden. Bei der Durchführung von Redoxtitrationen mit verschiedenen Maßlösungen in alkalischem Medium bewährte sich auch Luminol als Redoxindicator bei der Bestimmung mancher Ionen[8]. Diese Indicatoren lassen sich in sauren Lösungen nicht anwenden, da sie nur in alkalischem p_H-Bereich zur Lichtemission befähigt sind. Zur Endpunktsanzeige der in saurem Medium verlaufenden Redoxtitrationen kann man Siloxen als Indicator mit gutem Erfolg anwenden.

Siloxen ist als der erste Chemiluminescenz-Indicator von Kenny u. Kurtz bei der cerimetrischen Bestimmung von Eisen(II)-ionen[15], weiterhin bei der chromatometrischen Blei(II)-ionenbestimmung[16] und in Fällungstitrationen von Sulfationen angewandt worden[17]. Unsere mit Siloxen durchgeführten Versuche zeigen, daß es auch als Endpunktsanzeige bei anderen Redoxtitrationen gut anwendbar ist. Das Umschlagspotential

des Indicators beträgt in saurem Medium ($p_H < 2$) + 1,17 V. Das im Endpunkt der Titration erscheinende intensive gelblichrote Licht ist zur Endpunktsindikation auch in solchen Fällen gut geeignet, in welchen die Farbe der Lösung oder das Reaktionsprodukt den Farbumschlag der Farbindicatoren stören würde. Die Bestimmungen sind in der Dunkelkammer oder mit Hilfe automatischer Titriereinrichtung durchzuführen.

Reagentien und Lösungen

Der Indicator läßt sich einfach bereiten. 5 g gepulvertes technisches Calciumsilicid werden in ein hohes 800 ml-Becherglas eingewogen und mit 50 ml konz. Salzsäure in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren versetzt. Nach Ablauf der heftigen Reaktion werden weitere 25 ml konz. Salzsäure zugefügt; es wird 5 min gekocht, mit 150 ml heißem Wasser verdünnt und weitere 5 min im Sieden erhalten. Das gelb schimmernde Siloxen wird durch Dekantieren von den grauen, rasch sedimentierenden Teilen des Calciumsilicids getrennt, die an der Reaktion nicht teilgenommen haben. Nach dem Filtrieren wird die Substanz je einigemal mit Wasser, Äthanol und schließlich mit Äther gewaschen. Man läßt das gelbe Präparat auf einem Uhrglas ausgebreitet 1—2 Std an der Luft im Dunkeln trocknen und bewahrt es dann in braunen Flaschen auf. Nach unseren Beobachtungen läßt sich das Siloxen 1—2 Wochen lang als Indicator anwenden. Später entfärbt es sich infolge Oxydation; das oxydierte Produkt ist zur Lichtemission kaum oder überhaupt nicht mehr befähigt.

0,1 n $KMnO_4$-Lösung. 3,2 g krist. Kaliumpermanganat wurden in Wasser zu 1 l gelöst. Nach einstündigem Erhitzen der Lösung auf etwa 80—90° C, Versetzen mit 10—15 g bei 200° C getrocknetem Kaolin[23] und Filtrieren nach einstündigem Absetzen durch ein feinporöses Glasfilter wurde die Lösung in einer braunen Flasche aufbewahrt. Der Titer der Lösung wurde in der üblichen Art auf Natriumoxalat eingestellt. Die Lösung änderte ihren Titer selbst in drei Monaten nicht.

0,1 n KJ-Lösung. 16,6014 g reinstes Kaliumjodid wurden in Wasser zu 1 l gelöst. Der Titer der Lösung wurde argentometrisch kontrolliert.

0,1 n KJO_3-Lösung wurde durch genaue Einwaage des bei 130° C getrockneten Salzes bereitet.

0,1 n $AgNO_3$-Lösung. 16,9888 g reinstes Silbernitrat wurden zu 1 l gelöst. Die Titerkontrolle erfolgte mit 0,1 n NaCl-Lösung.

0,1 n $FeSO_4$-Lösung. 28 g krist. Eisen(II)-sulfat wurden in 100 ml 1 n Schwefelsäure gelöst und dann mit Wasser zu 1 l verdünnt. Die Lösung wurde in einer mit Cadmiumreductor versehenen Deville-Flasche aufbewahrt[9]. Der Titer der Lösung wurde chromatometrisch bestimmt.

0,1 n $SnCl_2$-Lösung. Die Einwaage von reinstem Zinn wurde in 100 ml konz. Salzsäure gelöst, die Lösung mit luftfreiem Wasser auf 1 l verdünnt und in der Winklerschen Nachfüllbürette[10] unter CO_2-Atmosphäre aufbewahrt. Der Titer der Lösung wurde jodometrisch bestimmt[11].

0,1 n $(VO_2)_2SO_4$-Lösung. 10 g gereinigtes Vanadiumpentoxyd wurden in 50 ml Schwefelsäure (1 + 1) gelöst. Die Lösung wurde bis zur Nebelbildung eingedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 800 ml mit 4 g $K_2S_2O_8$ oxydiert. Das überschüssige Oxydationsmittel wurde durch Kochen zersetzt und die Lösung nach dem Abkühlen auf 1 l verdünnt. Die Titerstellung erfolgte gravimetrisch als Quecksilber(I)-vanadat oder durch potentiometrische Titration mit 0,1 n $FeSO_4$-Lösung.

0,1 n Molybdän(III)-lösung. 6,53 g Ammoniummolybdat wurden in wenig Wasser gelöst, mit 50 ml 2 n Schwefelsäure und 5 g reinstem Zinkpulver versetzt und nach dem Durchmischen mit Wasser auf 1 l verdünnt. Die zur Aufbewahrung

dienende Derville-Flasche war mit einem mit Zinkamalgam gefüllten Jones-Reduktor verbunden. Der Titer wurde gewichtsanalytisch durch Überführen in Silbermolybdat kontrolliert.

0,1 n $TiCl_3$-Lösung. 4,8 g Titanmetallpulver wurden in 110 ml 25%iger Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen auf 1 l verdünnt und in einer Winklerschen Nachfüllbürette unter Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt. Der Titer wurde mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung in Anwesenheit von eisen(III)-freiem Eisen(II)-sulfat eingestellt.

Bestimmungsverfahren

1. Bestimmung von Jodidionen

Kaliumpermanganat oxydiert Jodidionen zum Jod. Die dunkle Farbe des entstehenden Jods verhindert die visuelle Wahrnehmung des Endpunktes. Hendrixson[14] empfiehlt eine potentiometrische Endpunktsindikation, während Lang[19] die Bestimmung in Anwesenheit von Cyanwasserstoff gegen Stärke und Ferroin als Indicatoren durchführt. Andrews[1] führt die Messung der Jodidionen in stark salzsaurer Lösung und in Kohlendioxydatmosphäre unter Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff aus. Berg[2] empfiehlt in acetonhaltiger Lösung eine Endpunktsindikation mit Ferroin.

Nach unseren Versuchen kann die permanganometrische Bestimmung der Jodidionen mit Siloxen als Chemiluminescenz-Indicator ohne weitere Zusätze direkt durchgeführt werden.

Arbeitsvorschrift. Die zu titrierende, etwa 80—800 mg Kaliumjodid enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 15 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert, auf etwa 15° C abgekühlt, mit einer Messerspitze (etwa 50—100 mg) Siloxen versetzt und in der Dunkelkammer mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. An den Eintropfstellen der Maßlösung ist scharfes Aufblitzen zu beobachten. Im Endpunkt leuchtet die ganze Lösung gelblichrot. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 12,69 mg J^- bzw. 16,60 mg KJ.

Tabelle 1. *Bestimmung von Jodidionen*

0,1 n KJ-Lsg.	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lsg.	Mittelwert	Mit dem Indicatorfehler korrigierte Werte	Abweichung vom Sollwert	
ml	ml	ml	ml	ml	%
5,00	5,10; 5,13; 5,08	5,10	5,03	+ 0,03	+ 0,6
10,00	10,08; 10,08; 10,07	10,08	10,01	+ 0,01	+ 0,1
20,13	20,28; 20,18; 20,22	20,23	20,16	+ 0,03	+ 0,15
30,03	30,07; 30,12; 30,09	30,09	30,02	— 0,01	— 0,03
50,11	50,15; 50,15; 50,25	50,17	50,10	— 0,01	— 0,02

Der Indicator selbst verbraucht eine gewisse Menge Maßlösung. Sie ist nach unseren Versuchen der Siloxenmenge proportional. Bei den zu den Kaliumjodidbestimmungen verwendeten 50—100 mg Indicator muß man mit 0,07 ml Maßlösungsüberverbrauch rechnen. Nach Abzug dieses Indicatorfehlers liefert die Kaliumjodidbestimmung sehr befriedigende Werte (vgl. Tab. 1)*. Bei der Titration

* Die in den Tabelle 2—10 mitgeteilten Werte sind durchwegs bereits mit dem Indicatorfehler korrigiert.

von etwa je 20 ml Lösung ergibt sich die Standardabweichung aus 6 Paralleltitrationen zu $\pm$ 0,10%. Die Abweichung vom theoretischen Wert beträgt 0,12%.

Bestimmung von Jodidion und freiem Jod nebeneinander. Die Jodidionen in jodidhaltigen Jodlösungen können nach dem beschriebenen Verfahren ohne weiteres bestimmt werden, da das anwesende Jod die Titration nicht stört. Die Bestimmung des gesamten Jodgehaltes kann nach Reduktion des elementaren Jods mit Zink folgendermaßen erfolgen: Ein aliquoter Teil der Probe wird in einem Meßkolben mit eingeschliffenem Stöpsel mit soviel 2 n Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung in bezug auf Schwefelsäure etwa 0,2 n ist. Man streut etwa 1—2 g analysenreines Zinkpulver in den Kolben, schüttelt bis zur vollständigen Entfärbung und weiter bis zur Lösung des Zinks und füllt anschließend mit dest. Wasser zur Marke auf. Ein aliquoter Teil der Lösung wird in einem Titerkolben mit 10 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert und nach Abkühlen mit Leitungswasser und Versetzen mit 50—100 mg Indicator im Dunkeln mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Zieht man von diesem Verbrauch die den Jodidionen entsprechende Mengen Permanganatlösung ab, so kann aus der Differenz der Jodgehalt der Lösung berechnet werden.

Tabelle 2. *Jodid- und Jodgehaltbestimmung in kaliumjodidhaltiger Jodlösung*

Jodid-Bestimmung			Jod-Bestimmung			
Probe	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lsg.	J^- gefunden	Jod gefunden mg		Abweichung zwischen den beiden Methoden	
ml	ml	mg	mit Siloxen als Ind.	jodometrisch	mg	%
9,96	14,83	188,2	126,0	126,1	0,1	0,08
20,00	29,78	377,9	253,8	253,3	0,5	0,2
30,03	44,58	565,7	379,9	380,2	0,3	0,08

Die beschriebene Methode wurde jodometrisch kontrolliert. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, stimmen die Ergebnisse der beiden Methoden miteinander gut überein. Das Verfahren läßt sich zur Bestimmung des Jod- und Jodidgehaltes von Jodtinktur vorteilhaft anwenden.

2. *Bestimmung von Jodationen*

Die permanganometrische Jodatbestimmung ist auf die Messung der Jodidionen zurückzuführen. Kolthoff[18] reduziert die angesäuerte Jodatlösung mit Natriumsulfit und titriert nach Entfernen der überschüssigen schwefligen Säuren die entstandenen Jodidionen. Er empfiehlt die Methode auch zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung.

Wir reduzieren die Jodationen mit metallischem Zink in schwefelsaurem Medium. Der Vorteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß das überschüssige Reduktionsmittel aus der Lösung nicht entfernt werden muß.

Arbeitsvorschrift. 500 ml der zu bestimmenden 0,1 n Kaliumjadotlösung werden in einem 1000 ml-Meßkolben mit eingeschliffenem Stöpsel mit 50 ml 2 n Schwefelsäure und 3 g Zinkpulver versetzt. Die weitere Behandlung geschieht wie bei der Bestimmung von freiem Jod mit dem Unterschied, daß zur Titration nur ein aliquoter Teil der Lösung verwendet wird. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 17,49 mg JO_3^- bzw. 21,40 mg KJO_3. Unsere Titrationsergebnisse sind aus Tab. 3 ersichtlich.

Jodationen lassen sich auch auf indirektem Wege titrieren. Die zu bestimmende Jodatlösung wird mit einer genau abgewogenen, überschüssigen Menge von Kaliumjodidlösung bekannten Titers versetzt. Neben dem ausgeschiedenen Jod läßt sich das im Überschuß gebliebene

Tabelle 3. *Bestimmung von Jodationen*

Einwaage KJO_3 mg	KJO_3 gefunden mg	Mittelwert mg	Abweichung vom Sollwert mg	%
		Direkte Bestimmung		
89,24	90,28; 90,03; 90,59	90,30	+ 1,06	+ 1,1
178,35	179,33; 179,89; 181,19	179,97	+ 1,62	+ 0,9
356,69	358,76; 361,89; 359,59	359,72	+ 3,03	+ 0,8
		Indirekte Bestimmung		
17,83	17,69; 17,60; 17,66	17,65	− 0,18	− 1,0
35,66	35,55; 35,38; 35,51	35,48	− 0,18	− 0,5
71,80	71,46; 71,56; 71,31	71,44	− 0,36	− 0,5
178,49	177,96; 178,30; 178,16	178,14	− 0,35	− 0,2

Kaliumjodid einfach titrieren. Diese Titration ist wesentlich rascher durchführbar als die potentiometrische Messung von Hendrixson[14] und ihre Anwendung ist besonders bei der Bestimmung des Jodatgehaltes von alkoholischer Jodlösung vorteilhaft. Die Ergebnisse unserer Analysen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

3. Bestimmung von Silberionen

Die Bestimmung erfolgt auf indirektem Wege, indem man die Silberionenlösung mit überschüssigem Kaliumjodid von bekanntem Wirkungswert versetzt und den Jodidüberschuß in Anwesenheit des schwerlöslichen Silberjodids mit Permanganatlösung titriert. Diese Titration ist bisher nur mit potentiometrischer Endpunktsanzeige durchführbar gewesen[14]. Die dunkle und trübe Lösung läßt sich indessen in Anwesenheit von Siloxen als Indicator einfach titrieren.

Tabelle 4. *Bestimmung von Ag^+-Ionen*

Einwaage Ag^+ mg	Ag^+ gefunden mg	Mittelwert mg	Abweichung vom Sollwert mg	%
54,05	53,25; 53,48; 53,50	53,41	− 0,64	− 1,2
107,66	106,67; 106,95; 107,44	107,02	− 0,64	− 0,6
216,40	216,52; 216,71; 217.26	216,83	+ 0,43	+ 0,2
325,15	325,86: 325,47; 326,07	325,80	+ 0,65	+ 0,2

Arbeitsvorschrift. Die zu untersuchende, etwa 50—500 mg Silberionen enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit soviel überschüssiger 0,1 n Kaliumjodidlösung versetzt, daß ein Permanganatverbrauch etwa 20—30 ml zu erwarten ist. Die Lösung wird sodann mit 20 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert und wie S. 189

angegeben weiterbehandelt. Die Menge der Silberionen läßt sich aus der Differenz der zugesetzten Kaliumjodid- und verbrauchten Kaliumpermanganatlösungen errechnen. 1 ml 0,1 n KJ-Lösung entspricht 10,788 mg Ag^+ bzw. 16,9888 mg $AgNO_3$. Die Ergebnisse einiger Versuche sind in Tab. 4 (S. 191) zusammengafaßt.

Das Verfahren ermöglicht auch die indirekte Bestimmung der Halogenide.

4. Bestimmung von Eisen(II)-ionen

Eisen(II)-ionen werden in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat glatt zu Eisen(III)-ionen oxydiert. Die gelbe Farbe des Oxydationsproduktes wirkt bei der Beobachtung des Endpunktes der Titration etwas störend. Um einen schärferen Farbumschlag zu erzielen, werden die Eisen(III)-ionen mit Phosphorsäure komplex gebunden. Bei der Anwendung von Chemiluminescenzindicatoren ist die Zugabe des Komplexbildners überflüssig, da der erste Tropfen der überschüssigen Maßlösung eine auf die ganze Lösung sich ausbreitende Chemiluminescenz bewirkt.

Arbeitsvorschrift. Die zu titrierende, etwa 25—250 mg Eisen(II)-ionen enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 15 ml 4 n Schwefelsäurelösung angesäuert und in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit der Maßlösung in

Tabelle 5. *Bestimmung von Fe^{2+}-Ionen*

0,1 n $FeSO_4$-Lösung ml	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert	
			ml	%
4,82	4,82; 4,82; 4,82	4,82	± 0,00	± 0,00
9,64	9,57; 9,60; 9,57	9,58	— 0,06	— 0,6
19,41	19,31; 19,31; 19,32	19,31	— 0,10	— 0,5
28,96	28,93; 28,93; 28,90	28,92	— 0,04	— 0,1
48,18	47,98; 47,98; 47,98	47,98	— 0,20	— 0,4

Dunkelheit so lange titriert, bis das rote Licht des Indicators beständig wird. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 5,585 mg Fe^{2+}. Unsere Titrationsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Bei der Titration von je 20 ml der etwa 0,1 n Lösung ergibt sich die Standardabweichung aus 6 Parallelbestimmungen zu ± 0,04%. Die Abweichung vom Sollwert beträgt — 0,12%.

5. Bestimmung von Zinn(II)-ionen

Um die störende Wirkung des Luftsauerstoffes zu beseitigen, ist die oxydimetrische Bestimmung der Zinn(II)-ionen in inerter Atmosphäre auszuführen, z. B. indem man Marmorstückchen in die zu titrierende Lösung streut.

Arbeitsvorschrift. Die zu titrierende etwa 60—300 mg Zinn(II)-ionen enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit etwa 20 ml ausgekochtem dest. Wasser verdünnt, mit 1—2 Marmorstückchen versetzt und in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung in Dunkelheit titriert. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 5,935 mg Sn. In Tab. 6 sind die Ergebnisse einiger Bestimmungen zusammengestellt. Bei der Titration von etwa je 30 ml

Lösungen ergibt sich die Standarddeviation aus 6 Paralleltitrationen zu $\pm$ 0,03% Die Ergebnisse weichen von den Resultaten der jodometrischen Bestimmung um $\pm$ 0,0% ab.

Tabelle 6. *Bestimmung von Sn^{2+}-Ionen*

Einwaage 0,1 n $SnCl_4$-Lsg. ml	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lsg ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %
7,80	7,78; 7,77; 7,77	7,77	— 0,03	— 0,4
15,53	15,54; 15,52; 15,52	15,53	$\pm$ 0,00	$\pm$ 0,0
31,40	31,38; 31,40; 31,41	31,40	$\pm$ 0,00	$\pm$ 0,0
46,84	46,85; 46,87; 46,84	46,85	+ 0,01	+ 0,02

6. Bestimmung von Vanadium(V)-ionen

Zur Bestimmung der Vanadium(V)-ionen sind verschiedene permanganometrische Verfahren bekannt. Someya[21] reduziert das fünfwertige Vanadium mit Wismutamalgam, Erdey u. Vigh[12] verwenden Natriumnitrit, andere Verfasser empfehlen schwefelige Säure[13], Jodwasserstoffsäure[4] und Eisensulfat[22] zur Reduktion. Nach den durchgeführten Vorversuchen emittiert die Lösung der Vanadium(IV)-ionen in Anwesenheit von Siloxen ein schwaches Licht, welches im Laufe der Titration durch Einwirkung der entstehenden Vanadium(V)-ionen immer stärker wird. Da auf diesem Wege die Luminescenz zu einer gut wahrnehmbaren Endpunktsanzeige nicht gebraucht werden kann, arbeiten wir indirekt, indem wir die Vanadium(V) enthaltende Lösung mit einer bekannten Menge überschüssiger Eisen(II)-salzlösung versetzen und den Eisen(II)-ionenüberschuß auf die schon angeführte Weise mit Kaliumpermanganatmaßlösung titrieren. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie ohne vorangehende Reduktion durchgeführt werden kann.

Arbeitsvorschrift. Die zu titrierende, etwa 25—250 mg Vanadium enthaltende Lösung wird mit überschüssiger 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung versetzt. Nach Zugabe von 10 ml 20%iger Schwefelsäure und etwa 50—100 mg Siloxen wird der

Tabelle 7. *Bestimmung von V^{5+}-Ionen*

Einwaage V^{5+} mg	V^{5+} gefunden mg	Mittelwert mg	Abweichung vom Sollwert mg	Abweichung vom Sollwert %
25,98	26,05; 26,21; 26,13	26,13	+ 0,15	+ 0,6
51,76	52,00; 52,15; 52,21	52,12	+ 0,36	+ 0,7
104,60	104,93; 105,30; 104,80	105,01	+ 0,41	+ 0,4
156,06	156,78; 156,50; 156,31	156,53	+ 0,47	+ 0,3

Überschuß an Eisen(II)-ionen mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung in der Dunkelzeit titriert. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 5,095 mg V bzw. 9,095 mg V_2O_5. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt.

7. Bestimmung von Molybdän(VI)-ionen

Molybdän(VI)-ionen lassen sich in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung durch geeignete Reduktionsmittel zur Dreiwertigkeit reduzieren. Da die dreiwertige Molybdänionen enthaltende Lösung dunkelbraun ist, wird die direkte Titration bisher mit potentiometrischen Endpunktsanzeige durchgeführt[20]. Das Eisen(III)-salz anwendende indirekte Verfahren[3] wird als genauer betrachtet. Mit Luminescenzindikation läßt sich aber auch die dunkle Lösung glatt und direkt titrieren. Wegen der Luftempfindlichkeit der Molybdän(III)-ionen führen wir die Titrationen in Kohlendioxydatmosphäre aus.

Tabelle 8. *Bestimmung von Mo^{6+}-Ionen*

Etwa 0,1 n Mo^{III}-Lsg. ml	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lsg. ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %
5,84	5,95; 5,85; 5,80	5,87	+ 0,03	+ 0,6
11,68	11,70; 11,75; 11,76	11,74	+ 0,06	+ 0,6
23,51	23,56; 32,51; 23,53	23,53	+ 0,02	+ 0,1
35,07	35,01; 35,11; 35,07	35,06	− 0,01	− 0,03

Arbeitsvorschrift. Die 90—300 mg Ammoniummolybdat entsprechende Menge Molybdän(III)-lösung wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel mit 20 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert, mit etwa 1 g Kaliumhydrogencarbonat versetzt und dann in Anwesenheit von 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Laut Tab. 8 läßt sich die Titration mit einer zehntelprozentigen Genauigkeit durchführen.

8. Bestimmung von Titan(III)-ionen

Titan(III)-ionen lassen sich mit Kaliumpermanganatlösung glatt titrieren. Luft muß aber während des Verfahrens ferngehalten werden.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 25—150 mg Titan(III)-ionen enthaltende Lösung wird in einen 200 ml Titrierkolben pipettiert und nach Zugabe von 10 ml 2 n Salzsäurelösung und 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung in Dunkelheit

Tabelle 9. *Bestimmung von Ti^{3+}-Ionen*

Etwa 0,1 n $TiCl_3$-Lsg. ml	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lsg. ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %
4,40	4,44; 4,51; 4,46	4,47	+ 0,07	+ 1,4
8,76	8,78; 8,88; 8,81	8,82	+ 0,06	+ 0,6
17,71	17,64; 17,71; 17,66	17,67	− 0,04	− 0,2
26,42	26,44; 26,44; 26,46	26,44	+ 0,02	+ 0,07

bis zum Erscheinen von beständiger Lunimescenz titriert. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 4,79 mg Ti bzw. 7,99 mg TiO_2. In Tab. 9 sind die Titrationsergebnisse von verschiedenen Titan(III)-chloridmengen ersichtlich. Es ist zu bemerken, daß mit diesem Verfahren Titan(IV)-ionen nach Reduktion mit Zinkamalgam direkt titriert werden können.

9. Weitere Bestimmungen

Außer den oben angeführten Verfahren führten wir in Anwesenheit von Siloxen als Indicator auch die Bestimmung von Oxalat, Arsenit und Wasserstoffperoxyd aus.

Arbeitsvorschriften. Oxalationen. Etwa 10—100 mg Oxalsäure werden in wenig Wasser gelöst und mit 10 ml 4 n Schwefelsäure angesäuert. Nach Erwärmen auf 70—80° C und Zugabe von 50—100 mg Siloxen wird die Lösung mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert.

Arsenitionen. Die etwa 20—200 mg Arsentrioxyd enthaltende Lösung wird mit 1 g Natriumchlorid und 20 ml konz. Salzsäure versetzt. Die Lösung wird nach Zugabe von 1 Tropfen Kaliumjodid und 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert.

Tabelle 10. *Bestimmung von Oxalat, Arsenit und Wasserstoffperoxyd*

Angewandt 0,1 n Lösung ml	Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lsg. ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %
		0,1 n Oxalsäurelösung		
5,18	5,13; 5,13; 5,15	5,14	— 0,04	— 0,8
10,25	10,22; 10,24; 10,24	10,23	— 0,02	— 0,2
20,33	20,27; 20,22; 20,25	20,25	— 0,08	— 0,4
31,08	30,92; 30,92; 30,92	30,92	— 0,16	— 0,5
51,70	51,46; 51,46; 51,46	51,46	— 0,24	— 0,5
		0,1 n Arsenigsäurelösung		
5,00	5,04; 5,04; 5,05	5,04	+ 0,04	+ 0,8
10,00	10,03; 10,05; 10,01	10,03	+ 0,03	+ 0,3
20,13	20,10; 20,15; 20,16	20,14	+ 0,01	+ 0,05
30,03	29,96; 29,96; 29,97	29,96	— 0,07	— 0,2
49,96	49,83; 49,82; 49,82	49,82	— 0,14	— 0,3
		0,1 n Wasserstoffperoxydlösung		
9,52	9,56; 9,56; 9,54	9,55	+ 0,03	+ 0,3
19,16	19,14; 19,16; 19,20	19,17	+ 0,01	+ 0,05
28,59	28,65; 28,63; 28,65	28,64	+ 0,05	+ 0,2
47,70	47,88; 47,88; 47,83	47,86	+ 0,16	+ 0,3

Wasserstoffperoxyd. 10 ml des etwa 30%igen Wasserstoffperoxyds werden in Meßkolben auf 1000 ml verdünnt. Etwa 20—30 ml dieser Stammlösung werden mit 10 ml 20%iger Schwefelsäure angesäuert und nach Zugabe von 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert.

Die Ergebnisse dieser Titrationen sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Zusammenfassung

Die Anwendung von Siloxen als Indicator sichert eine vorteilhafte Endpunktsindikation im Falle solcher Redoxtitrationen, bei welchen die Farbe des entstandenen Reaktionsproduktes oder die Farbe der Lösung die Endpunktsanzeige mit Farbindicatoren stört. Der Indicator läßt sich bei der direkten permanganometrischen Titration von Jodid, Eisen(II)-,

Zinn(II)-, Molybdän(III)-, Titan(III)-, Arsenit-, Oxalat-ionen und Wasserstoffperoxyd, sowie bei der indirekten permanganometrischen Titration von Jodat-, Silber- und Vanadium(V)-ionen mit gutem Erfolg anwenden. Der Endpunkt der Titration wird durch eine auf die ganze Lösung sich ausbreitende gelblichrote Luminescenz angezeigt.

Literatur

[1] Andrews, L. W.: J. Amer. chem. Soc. **25**, 756 (1903); vgl. diese Z. **48**, 295 (1909). — [2] Berg, R.: diese Z. **69**, 369 (1926). — [3] Döring, T.: diese Z. **82**, 193 (1930). — [4] Edgar, G.: J. Amer. chem. Soc. **38**, 2369 (1916); vgl. diese Z. **61**, 246 (1922). — [5] Erdey, L.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 81, 439, 447 (1953); vgl. diese Z. **142**, 284 (1954). — [6] Erdey, L., u. I. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 77, 127 (1955); vgl. diese Z. **149**, 131 (1956). — [7] Erdey, L., u. I. Buzás: Anal. chim. Acta **15**, 322 (1956); vgl. diese Z. **156**, 356 (1957). — [8] Erdey, L., u. I. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 93, 115, 123 (1955); vgl. diese Z. **149**, 132 (1956). — [9] Erdey, L., I. Buzás u. E. Bodor: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 287 (1955); vgl. diese Z. **152**, 358 (1956). — [10] Erdey, L., u. E. Bodor: Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952); vgl. diese Z. **137**, 293 (1952/53). — [11] Erdey, L.: Bevezetés a kémiai analizisbe II. 6. Aufl., Budapest 1958, S. 214 (Verlag: Tankönyvkiadó). — [12] Erdey, L., u. K. Vigh: Acta chim. Acad. Sci. hung. **11**, 73 (1957); vgl. diese Z. **161**, 72 (1958). — [13] Heinzelmann: Chem. Ztg. **39**, 285 (1915). — [14] Hendrixson, W. S.: J. Amer. chem. Soc. **43**, 858 (1921). — [15] Kenny, F., u. R. B. Kurtz: Analyt. Chemistry **22**, 693 (1950); vgl. diese Z. **135**, 280 (1952). — [16] Kenny, F., u. R. B. Kurtz: Analyt. Chemistry **25**, 1550 (1953); vgl. diese Z. **146**, 364 (1955). — [17] Kenny, F., R. B. Kurtz, I. Beck u. I. Lukosevicius: Analyt. Chemistry **29**, 543 (1957); vgl. diese Z. **159**, 304 (1957/58). — [18] Kolthoff, I. M.: diese Z. **64**, 260 (1924). — [19] Lang, R.: Z. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); vgl. diese Z. **67**, 42 (1925/26). — [20] Müller, E., P. Brun u. G. Unger: Z. f. Elektrochem. **33**, 182 (1927). — [21] Someya, K.: Z. anorg. Chem. **138**, 294 (1924). — [22] Willard, H. H., u. F. Fenwick: J. Amer. chem. Soc. **45**, 84 (1923). — [23] Zavgorodnij, S. F.: Zavodskaja Laborat. **15**, 463 (1949); vgl. diese Z. **132**, 285 (1951).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest, XI., Gellért-tér 4 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die Bestimmung der Gesamtsäure und der flüchtigen Säure in Fruchtsäften und Weinen unterziehen K. Woidich, L. Schmid, H. Gnauer und H. Woidich[1] einer kritischen Prüfung. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Bestimmung der Gesamtsäure die Proben unverdünnt oder notfalls nur 1 : 1 mit CO_2-freiem Wasser verdünnt sein sollen, da sich bei weiterer Verdünnung die Äquivalenzpunkte in Richtung auf den Neutralpunkt verschieben, was in keine direkte Beziehung zum Säuregrad gebracht werden kann. Verff. bestimmen die Äquivalenzpunkte verschiedener Säfte (siehe Tabelle) und empfehlen allgemein einen Titrationsendpunkt von

p_H 7,8 für *Weine*, *Trauben-*, *Kernobst-*, *Steinobst-* und *Tomatensäfte* und von p_H 8,4 (Umschlag Phenolphthalein) für *Citrus-*, *Beeren-* und *Ananassäfte*. Wegen ihres hohen Oxalsäuregehaltes liegen die Äquivalenzpunkte bei *Berberitzen-* und *Rhabarbersäften* bei p_H 6,6—7,7 und 10,2 bzw. 7,0 und 10,5. Zur Bestimmung der flüchtigen Säure in Weinen verwenden Verff. eine von K. Woidich beschriebene Apparatur zur Wasserdampfdestillation kleiner Flüssigkeitsmengen. Darin werden 10 ml Wein (bei essigstichigen Weinen 5 ml) einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis etwa 120 ml übergegangen sind. Das Destillat wird nun kurz bis zum beginnenden Sieden erhitzt und elektrometrisch mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 8,4 titriert.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 363—365 (1958) Univ. und Lebensmittelversuchsanstalt, Wien (Österreich). R. Fresenius

Zur Erkennung naturreiner Weine an Hand des K-Wertes[1] berichtet H. Rebelein[2] über weitere Erfahrungen und Versuche zu diesem Problem. Zur Methodik hat Verf. verschiedene Instrumente ausprobiert und rät dazu, bei solchen mit geringerer Anzeigengenauigkeit jeweils den Mittelwert von drei Einzelmessungen zu benutzen. Um die Genauigkeit weiter zu steigern, werden die Eichkurven nicht mehr auf Wasser als Vergleichslösung, sondern auf Luft bezogen und der Erfassungsbereich des Glyceringehaltes, der bisher zwischen 0 und 20 g/l lag, auf die Hälfte reduziert, indem jetzt 10 ml anstatt 5 ml Lösung auf 100 ml aufgefüllt werden. Die Messungen werden dann bei den Absorptionsmaxima, d. h. für Glycerin bei 480 mμ und für Butylenglykol bei 570 mμ vorgenommen. — Auf Grund ausgedehnter Versuche ermittelte Verf., daß die Gärung eine echte Gleichgewichtsreaktion ist und der K-Wert sowie der Gärvorgang temperaturabhängig sind. Ein bei beliebiger Gärtemperatur resultierender K-Wert eines Weines läßt sich nach der Formel

$$\log K_{T_2} = \log K_{T_1} + 900 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

in den Wert umrechnen, welchen der Wein bei einer beliebigen anderen Gärtemperatur aufweisen würde. T bedeutet die absolute Temperatur. Als Normalgärtemperatur wird 25°C betrachtet, für die die Grenzzahl des Normal K-Wertes $8 \cdot 10^{-6}$ ist. Bei Verwendung verschiedener Heferassen treten große Unterschiede im Glycerin- und Butylenglykolgehalt auf. Diese sind aber auf die bei der Gärung unterschiedlich verursachte Gärtemperatur zurückzuführen. Ferner berichtet Verf. über Versuche der Zuckerung mit verschiedenen Zuckern. Saccharose bewirkt immer eine Erniedrigung des K-Wertes. Bei Glucose wird fast die gleiche Erniedrigung erreicht, aber bei Zuckerung mit Fructose bleibt der K-Wert gleich oder wird sogar erhöht. Diese Verschiedenheiten werden mit Strukturisomerien der Zucker erklärt, welche das wechselnde Verhältnis der Aufspaltung in Dioxyaceton und Glycerinaldehyd bestimmen.

[1] Rebelein, H.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 296, 403 (1957); vgl. diese Z. **160**, 382 (1958). — [2] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **54**, 297—307 (1958). Staatl. chem. Versuchsanstalt, Würzburg. B. Rossmann

Die IR-Absorptionsspektren von 15 pflanzlichen Ölen werden von Y. Favier[1] von 6—15 μ gemessen. Im einzelnen werden die Banden bei 1740 cm^{-1}, 1090 bis 1240 cm^{-1}, 910—916 cm^{-1}, 844—853 cm^{-1}, 866—873 cm^{-1} und bei 722 cm^{-1} näher ausgewertet und ausführlich diskutiert. Die Banden eignen sich bei der beschriebenen Aufnahmetechnik nicht zum Nachweis der einzelnen rohen oder raffinierten Öle; auch Verunreinigungen oder Zusätze lassen sich nur schwer bestimmen. Die

oben angegebenen Banden werden daher in der vorliegenden Arbeit nur den einzelnen, bekannten Gruppen (Carbonylgruppen, Doppelbindungen, konjugierten Doppelbinden, Estern, alkoholischen Gruppen u. a.) im Fettsäuremolekül zugeordnet.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **247**, 295—297 (1958). École nationale supér. Chim., Paris (Frankreich). H. Specker

Zum Nachweis von Butylhydroxytoluol (BHT) in Schweineschmalz haben J. Wurziger und R. Pohlmann[1] ein Verfahren entwickelt, bei dem eine durch Einwirkung von Alkali gebildete Färbung ausgewertet wird. BHT gibt die üblichen Phenolreaktionen nicht oder erst in Konzentrationen, wie sie hier nicht zu erwarten sind. — *Arbeitsweise.* Man verseift 5 g Schmalz mit 25 ml 1 n alkoholischer Kalilauge (56,1 g KOH in 56 ml Wasser lösen und mit 96%igem Alkohol zu 1 l auffüllen) 30 min lang auf dem Wasserbad am Steigrohr, fügt dann zunächst 25 ml Wasser und 50 ml Äther zu, darauf so viel Wasser, bis sich die Ätherschicht abtrennt. Nach Zugabe von nochmals 50 ml Äther wird mehrfach unter Vermeidung einer Emulgierung umgeschwenkt. Man läßt die wäßrige Schicht ab, wäscht die Ätherschicht 3mal mit je 10 ml Wasser, trocknet sie 15 min mit wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert dann den Äther auf dem Wasserbad ab. Das zurückbleibende Unverseifbare wird mit 10 ml 1 n alkoholischerKalilauge 10 min auf dem siedenden Wasserbad behandelt. Bei Anwesenheit von BHT bildet sich beim Erkalten ein himbeerroter bis lohfarbener Farbton. Es sind noch 0,005% BHT sowohl über diesen Farbton als auch über das spektralphotometrische Maximum bei 368 mμ nachzuweisen. Nordihydroguajaretsäure und Butylhydroxyanisol geben bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ebenfalls Rotfärbungen, jedoch gehen die farbigen Produkte nicht in den Äther über. Auf BHT muß daher immer im Ätherextrakt der verseiften Lösung geprüft werden.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **54**, 307—308 (1958). Hyg. Inst. Hamburg.
L. Acker

Für die photometrische Bestimmung von Kupfer und Eisen in Stärke und Stärkesirupen empfehlen G. Tegge und W. Kempf[1] die Methode von H. Hänni[2], bzw. E. Lindemann[3] mit passenden Abänderungen. Bei der trockenen Veraschung treten erhebliche Verluste an Kupfer und Eisen auf. Am besten gelingt der Aufschluß mit einer Mischung von Salpeter-, Perchlor- und Schwefelsäure. — *Arbeitsvorschrift. Aufschluß.* In einem mit Glasperlen beschickten 50 ml-Kjeldahl-Kolben werden 3 g Stärke oder Stärkesirup bzw. 1—2 g Kleber mit 20 ml konz. Salpetersäure , 5 ml konz. Schwefelsäure und 8 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt. Von der Perchlorsäure darf nichts am Kolbenhals hängenbleiben. Meist kommt die Reaktion von selbst in Gang, beim Auftreten brauner Dämpfe ist zu kühlen. Später wird der Kolben in Schräglage erhitzt und die Salpeter- und Perchlorsäure vollständig ausgetrieben. Vor Erreichen der Zersetzungstemperatur der Schwefelsäure kann die Aufschlußlösung schwarz werden und schäumen, nach Erreichen der Zersetzungstemperatur ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird auf 2 ml eingedampft, mit doppelt dest. Wasser in einen 25 ml-Meßkolben übergespült und aufgefüllt. Für die Bestimmung des Blindwertes der Reagentien wird ein Aufschluß in gleicher Weise ausgeführt. — *Für die Kupferbestimmung als Diäthyldithiocarbaminat* bringt man 10 ml Aufschlußlösung in einen 50 ml-Schütteltrichter mit kurzem Rohr, macht ammoniakalisch und verfährt weiter nach Hänni[2]. *Die Eisenbestimmung nach der o-Phenanthrolinmethode* erfolgt in weiteren 10 ml der Aufschlußlösung ebenfalls wie bei Hänni[2] angegeben. — An Hand von Eichkurven wird die Gültigkeit des Lambert-Beerschen-Gesetzes bewiesen. Zu Maisstärke gegebene steigende Mengen an

reinen Cu- bzw. Fe-Salzlösungen wurden wiedergefunden. Verluste an Cu oder Fe traten im Verlauf der Analyse nicht ein.

[1] Stärke **10**, 243–247 (1958). Bundesforsch.-Anstalt Getreideforsch. Detmold. — [2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 357 (1952); vgl. diese Z. **142**, 233 (1954). — [3] Stärke **5**, 175 (1953); **8**, 1 (1956); vgl. diese Z. **153**, 439 (1956).
R. Ellmer

Zuckerbestimmung in Lebensmitteln. In einer mathematischen Überarbeitung des Verfahrens von Bertrand zur *reduktometrischen Bestimmung von Zuckergemischen in Lebensmitteln* kommt A. Roucquette[1] zu dem Schluß, daß die Methode einer kritischen theoretischen Betrachtung nicht standhält. Dennoch sind die von Bertrand in Tabellen für die Bestimmung binärer Zuckergemische zusammengestellten Werte für die Praxis brauchbar, wenn auch die Genauigkeit der Ergebnisse von der angewandten Reduktionstechnik abhängig ist (ohne experimentelle Angaben).

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **51**, 325–329 (1958). Hôp. Milit. Val-de-Grâce, Paris (Frankreich).
K. Söllner

Bei ihren Versuchen zur chemischen Differenzierung der Eiweißstoffe des Weizens und Roggens benutzten M. Rohrlich und H. J. Schlüssler[1] zum Nachweis der N-endständigen Aminosäuren sowohl die Phenylisothiocyanatmethode nach P. Edman[2] als auch die Dinitrofluorbenzolmethode nach F. Sanger[3]. — *Arbeitsweise. Methode 1.* 1 g Protein wird in 50 ml Pyridin-Wasser (1 : 1) unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer peptisiert, der p_H-Wert durch Zugeben von 0,1 n Natronlauge auf 8,7 eingestellt und die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 40° C gehalten. Die Reaktion wird laufend mit Hilfe eines Ionometers und einer hochohmigen Glaselektrode beobachtet. Ist das Protein vollständig gelöst, werden 0,5 ml Phenylisothiocyanat eingetragen. Der p_H-Wert sinkt in der ersten Minute stark ab und muß durch 0,1 n Natronlauge wieder auf den Ausgangswert von 8,7 gebracht werden. Nach Beenden der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Aceton eingetragen; dabei fällt das gebildete Phenylthiocarbamylprotein aus und kann abfiltriert werden. Es wird solange mit Aceton nachgewaschen, bis ein nahezu farbloses, krümeliges Produkt vorliegt. Dieses wird dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und pulverisiert. Aus 1 g der alkohollöslichen Eiweißfraktion werden nach dieser Arbeitsweise etwa 0,95 g PTC-Protein erhalten. Anschließend wird dieses in einem verschließbaren Kolben mit 15 ml Nitromethan cyclisiert, indem 10 min durch konz. Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet wird. Das Gemisch wird dann 90 min auf 40° C erwärmt. Der Rückstand wird abfiltriert und mit einigen Millilitern Nitromethan nachgewaschen. Die im Vakuum eingedampften Filtrate (PTH = Phenylthiohydantoine) werden mit Essigester extrahiert (Extrakt A) und der Rückstand in Methanol aufgenommen (Extrakt B). Die PTH werden in zugeschmolzener Glasampulle mit 2 ml 0,25 n Bariumhydroxydlösung 48 Std bei 40° C hydrolysiert, das überschüssige Bariumhydroxyd als Bariumcarbonat ausgefällt und die filtrierten Lösungen zur Trockne verdampft. Die in einigen Tropfen Wasser gelösten Rückstände werden zur Zirkularchromatographie benutzt. — *Methode 2.* 2 g Gliadin werden in 20 ml einer 10%igen Hydrogencarbonatlösung suspendiert und zu 40 ml einer 10%igen Lösung von Dinitrofluorbenzol in Äthanol gegeben. Nach 2 Std Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Dinitrophenyl (DNP)-Protein so lange mit Aceton gewaschen, bis im Waschaceton keine Gelbfärbung mehr wahrgenommen werden kann. Das DNP-Protein (etwa 300 mg) wird mit 20%iger Salzsäure in einer zugeschmolzenen

Glasampulle 16 Std bei 110° C hydrolysiert. Das erhaltene Hydrolysat wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wird mit Aktivkohle entfärbt, dann in einer Ampulle zur Trockne verdampft und in der zugeschmolzenen Ampulle 24 Std mit 1,2 n Barytlauge bei 140° C hydrolysiert. Zur Entfernung des überschüssigen Bariums wird anschließend CO_2 eingeleitet. Die filtrierte wäßrige Lösung wird wieder zur Anfertigung eines Zirkularchromatogramms verwendet. — Nach beiden Methoden werden als N-endständige Aminosäuren festgestellt: *Histidin, Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin* und nach der 2. Methode noch *Glutaminsäure*. Aus diesen Befunden ergibt sich die Gleichartigkeit der Weizenproteine.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 405—414 (1958) Bundes-Forsch.-Anst. Getreideverarb., Berlin. — [2] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 283 (1950). — [3] Biochemic J. **39**, 507 (1945). B. Rossmann

Zum Nachweis der beginnenden Verderbnis von Fisch und Ei, die für *Konserven* bestimmt sind, hat F. Hillig[1] eine Wasserdampfdestillation angewandt, die den Alkohol erfaßt, aber alle anderen flüchtigen Stoffe ausschaltet. Dazu wird mit einer Wasserdampfapparatur der AOAC gearbeitet, aber zwischen den Dampfentwickler und den Destillationskolben wird ein 500 ml-Kolben geschaltet, der jetzt als Destillationskolben dient. Die Destillation erfolgt aus saurer Lösung, so daß flüchtige Basen (Amine) nicht destillieren. In den zweiten Kolben gibt man 150 ml einer Kalkaufschwemmung [15 g $Ca(OH)_2$/1000 ml], um flüchtige Säuren zu binden. Zur Untersuchung werden die Materialien (25 g Fisch oder Trockenei, 80 g frisches Ei) feinst zerkleinert, mit Wasser ausgelaugt und das Eiweiß mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Von dem Filtrat (etwa 300 ml) werden 150 ml in einen 200 ml-Meßkolben gegeben, zur Entfernung der Aldehyde und Ketone mit 1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (6,0 g + 88 ml Wasser + 135 ml Perchlorsäure, auf dem Wasserbad gelöst) versetzt und 5 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen wird zur Marke aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrat werden 150 ml der Wasserdampfdestillation unterworfen und 90—100 ml Destillat aufgefangen. Dieses wird auf 110 ml aufgefüllt. Je nach dem zu erwartenden Alkoholgehalt werden davon 10—100 ml in einen Erlenmeyer gegeben, auf 100 ml ergänzt, mit 10 ml 10%iger Natronlauge und mit 25 ml 0,05 n $KMnO_4$-Lösung versetzt. Das Ganze wird 20 min im Wasserbad auf 60° C erhitzt. Nach Abkühlung gibt man 10 ml 6 n Schwefelsäure und 10 ml 20%ige KJ-Lösung zu und titriert mit 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indicator. 1 ml 0,05 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 0,23 mg Alkohol. An zahlreichen Beispielen werden die zuweilen nur geringen Alkoholmengen durch den organoleptischen Verderbnisbefund bestätigt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 776—781 (1958). Dep. Health, Educat., Welfare, Washington, D. C. (USA). B. Rossmann

Die Eignung chemischer Kennzahlen für die Beurteilung der Verdorbenheit von Fischen (Kabeljau, Schellfisch und Barsch) haben F. Hillig, L. R. Shelton jr., J. H. Loughrey und J. Eisner[1] untersucht. Sie bestimmen dabei folgende bei mikrobiell bedingten Verderbsvorgängen entstehende Verbindungen: Flüchtige Säuren, Essigsäure, Ameisensäure (alle drei bestimmt nach Official Methods of Analysis[2]) Bernsteinsäure[3], Äthylalkohol[4] Trimethylamin[5], Histamin[6]. Für die Bestimmung flüchtiger Basen (Titration nach Wasserdampfdestillation) und flüchtiger Amine (Abdestillieren reduzierender Substanzen aus alkalischer und saurer Lösung, Bestimmung der Amine aus der Differenz des $KMnO_4$-Verbrauchs der Destillate) werden eigene Arbeitsweisen angegeben. Die Menge der flüchtigen Säuren, an Ameisen- und Essigsäure, flüchtigen Basen, flüchtigen Aminen und

Trimethylamin zeigen den höchsten Grad an Korrelation mit dem organoleptischen Befund, während Bernsteinsäure und Alkohol in weniger guter Korrelation stehen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 763–776 (1958). Food a. Drug Admin., Washington D. C. (USA). — [2] Assoc. off. agric. Chemists 8th Ed. 1955. — [3] Hillig, F.: J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 773 (1956); vgl. diese Z. **156**, 373 (1957). — [4] Hillig, F.: J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 776 (1958); vgl. das vorstehende Referat. — [5] Hillig, F.: J. Assoc. off. agric. Chemists **41** (1958). — [6] Hillig, F.: J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 91 (1956). L. Acker

Zur Bestimmung von Sorbinsäure geben H. J. Hardon und D. Visser[1] drei Methoden an. Bei dem *ersten Verfahren* wird die Sorbinsäure mit Wasserdampf übergetrieben und an Hand ihrer Absorption bei 260 mμ bestimmt. — *Arbeitsweise.* Im Kolben eines Dampfdestillationsapparates versetzt man eine abgewogene Menge des Lebensmittels, die 0,5–25 mg Sorbinsäure enthält, mit 50 ml Wasser, 50 g Magnesiumsulfat und 1 g Citronensäure und leitet so lange Wasserdampf durch, bis 200 ml kondensiert sind. Dieses Destillat wird nach Zugabe von 1–2 ml 10%iger Sodalösung in einem Becherglas bis auf 50 ml eingedampft. Man überführt in einen 500 ml-Meßkolben, stellt mit verd. Schwefelsäure auf p_H 4,8 ein und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. In geeigneter Verdünnung (etwa 1 : 10) mißt man in einer 1 cm-Küvette die Extinktion bei 260 mμ. Zugesetzte Sorbinsäure ist im Durchschnitt mit mehr als 90% wiedergefunden worden. — Die *zweite Methode* beruht auf der *Farbreaktion mit Hydrochinon* in konz. Schwefelsäure. — *Arbeitsweise.* Eine 5–15 mg Sorbinsäure enthaltende Probe wird wie vorher behandelt. Das Kondensat (200 ml) wird auf 50 ml eingedampft und im Scheidetrichter 3 mal mit je 25 ml Methylendichlorid (offenbar erst nach Ansäuern, ist aber aus dem Original nicht ersichtlich; d. Ref.) ausgeschüttelt. Die gesammelten Auszüge werden in einem Kuderna-Danish-Apparat bis zur Trockne eingedampft. Den Rückstand erhitzt man nach Zugabe von 1 g Hydrochinon und 2 ml konz. Schwefelsäure 30 min bei 130° C. Nach Abkühlen gibt man 15 ml Wasser zu und schüttelt die Lösung 2 mal mit je 20 ml Benzol. Ein aliquoter Teil der Benzollösung wird mit 10 ml 4 n Natronlauge geschüttelt, ihre Extinktion wird bei 710 mμ gemessen. Diese Methode ist auf den Bereich zwischen 5 und 15 mg beschränkt. Andere wasserdampfflüchtige Konservierungsmittel wie Benzoesäure und Salicylsäure stören nicht. — Bei der *dritten Methode* läßt man die Sorbinsäure mit Jodmonochlorid reagieren und mißt das freigemachte Jod photometrisch. — *Arbeitsweise.* Die Lebensmittelprobe mit 2–30 mg Sorbinsäure wird wie bei der ersten Methode behandelt, das Destillat, wie dort angegeben, nach Alkalisieren mit Sodalösung auf 50 ml eingeengt und nach Ansäuern 3 mal mit je 25 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die Auszüge werden in einem 100 ml-Meßkolben gesammelt und mit Methylenchlorid zur Marke aufgefüllt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat werden 8 ml dieser Lösung in einem Reagensglas mit Schliffstopfen mit 2 ml Wijsscher Lösung (9 g Jodtrichlorid werden in 700 ml Eisessig und 300 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 10 g Jod geschüttelt, nach dem Filtrieren wird mit Eisessig auf 0,2 m verdünnt) versetzt. Man läßt 24 Std bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen. Die Lichtabsorption wird bei 520 mμ gegen eine Mischung aus 8 ml Methylenchlorid und 2 ml Wijsscher Lösung gemessen. Auch nach dieser Methode werden mehr als 90% der zugesetzten Menge wiedergefunden.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 397–402 (1958). Keuringsdienst van Waren, Amsterdam (Holland). L. Acker

Vitamine. *Die chemischen Verfahren der Vitamin A-Bestimmung* werden von H. Plessing[1] kritisch besprochen. Neben den Verfahren von J. Brüggemann, W. Krauss und J. Tiews[2] [Verwendung von Antimon(V)-chlorid bzw. Eisen(III)-

chlorid] und von A. E. Sobel und H. Werbin[3] (Verwendung von aktiviertem Glycerin-1,3-dichlorhydrin) wird das wegen seiner Einfachheit bestechende Verfahren von H. Moor[4] angeführt, bei dem die Verseifung in offener Schale in Gegenwart von Hydrochinon ausgeführt wird. Das Verfahren von S. R. Ames, H. A. Risley und Ph. L. Harris[5], bei dem das Vitamin A lediglich mit Äther extrahiert und eine Verseifung umgangen wird, wird weniger günstig beurteilt.

[1] Nahrung **2**, 395—400 (1958). Inst. Ernähr., Potsdam-Rehbrücke, Akad. Wiss. Berlin. — [2] Naturwissenschaften **38**, 562 (1951); Chem. Ber. **85**, 315 (1952); vgl. diese Z. **135**, 241 (1952); **137**, 421 (1953); **141**, 161 (1954); **141**, 173 (1954). — [3] J. biol. Chemistry **159**, 681 (1945); Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 570 (1946); **19**, 107 (1947); vgl. diese Z. **135**, 465 (1952); **147**, 292 (1955). — [4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **44**, 257 (1953); vgl. diese Z. **141**, 216 (1954). — [5] Analyt. Chemistry **26**, 1378 (1954); vgl. diese Z. **147**, 293 (1955). L. Acker

Zur Berechnung und Prüfung der Morton-Stubbs-Korrektur bei der spektrophotometrischen Bestimmung von Vitamin A haben G. Pancrazio und V. Duse[1] zwei Nomogramme angegeben. Das eine Nomogramm gilt für Vitamin A-Alkohol in Isopropanol, das andere für Vitamin A-Acetat in abs. Äthanol. Die Anwendung der Korrektur nach Morton-Stubbs beruht auf der Annahme, daß die Kurve der störenden Absorption zwischen den Wellenlängen, die zur Berechnung von E_{korr} dienen, linear verläuft. Dies trifft jedoch nicht immer zu. Es wird ein Verfahren angegeben, das mit Hilfe der Nomogramme erlaubt, in wenigen Minuten zu prüfen, ob diese Voraussetzung erfüllt ist.

[1] Analyst **83**, 579—584 (1958). ORMA, Ist. Terap., Rom (Italien). L. Acker

Die chemische Bestimmung des Antipellagra-Vitamins in Lebensmitteln nach der Bromcyanmethodik haben B. Gassmann und K. Täufel[1] studiert und sich dabei auf die von der *Association of Vitamin Chemists* empfohlene Methode[2] gestützt. Zur Erzielung maximaler Ausbeuten ist ein erheblicher Überschuß an Bromcyan (150 mg je 10 μg Nicotinsäure) erforderlich. Die Bromcyananlagerung ist von der Temperatur abhängig. Unter den gewählten Bedingungen (5 min lange Einstellung auf die gewünschte Temperatur und 5 min lange Einwirkung) sind 75°C optimal. Die Lösung soll vor der Bromcyanreaktion auf p_H 4.5 mit Pufferlösungen eingestellt werden. Die eigentliche Farbreaktion, d. h. die Ringspaltung des Cyanamidderivates ist stark beeinflußbar. Nach den Untersuchungen der Verff. ist die Bildungsgeschwindigkeit eine Funktion des Säurezusatzes. Die sekundären Amine reagieren zwar langsamer als die primären, führen aber zu stabileren Färbungen. Mit zunehmendem Säuregehalt der Lösung gehen die Unterschiede im Reaktionsverhalten zwischen primären und sekundären Aminen zurück. Von den bisher vorgeschlagenen Aminen läßt sich nach Meinung der Verff. jedes zur Farbstoffbildung verwenden.

[1] Nahrung **2**, 371—387 (1958) Dtsch. Akad. Wiss., Berlin. — [2] Methods of Vitamin Assay, New York 1951, S. 184. L. Acker

Einen empfindlichen Nachweis von Radiocyanocobalamin im Schilling-Test auf perniciöse Anämie beschreibt C. H. Buchholz[1]. Die Methode, die auf der Adsorption des Vitamin B_{12} an Aktivkohle beruht, erlaubt, die beim Schilling-Test[2] zu verabreichende ^{60}Co-Menge auf $^1/_{10}$ zu reduzieren. Die Methode ist der Adsorption an Kobaltsulfid[3], bei der Schwefelwasserstoff frei wird, vorzuziehen. Dowex 50X2, Cellulose-Pulver nach Whatman und Diatomeenerde (Filter-Cel) sind als Adsorbentien weniger geeignet. — *Ausführung.* Der in 24 Std gesammelte Urin wird mit Schwefelsäure angesäuert; vier 70 ml-Proben werden entnommen, denen man je 1 ml 18n Schwefelsäure und 0,4 g Aktivkohle (Norit FQP) zusetzt und die man 15 min schüttelt. Man zentrifugiert und dekantiert die überstehende Lösung. Die

Sedimente werden mit 2 ml der überstehenden Lösung aufgerührt und mit einer Pipette in die 16 mm-Küvette eines Scintillationszählers übergeführt. (4 mal 0,4 g Norit ergeben ein Volumen von 4—4,5 ml). Die Radioaktivität des Sediments wird mit der einer aliquoten Menge der ursprünglichen Radiocyanocobalaminlösung verglichen. Ist der Wert des ausgeschiedenen B_{12} niedriger als normal, wird die beim Zentrifugieren anfallende Lösung nochmals mit 0,2 g Norit ausgeschüttelt. Außerdem wird dem Patienten 24 Std nach der oralen Verabreichung von Radiocyanocobalamin nochmals 1,000 μg B_{12} eingespritzt und der dann anfallende Urin auf dieselbe Art untersucht.

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 653—656 (1958). Veterans Admin. Hosp., Long Beach, Calif. (USA). — [2] Schilling, R. F.: J. Lab. clin. Med. **42**, 860 (1953). — [3] Kinnory, D. S., u. Mitarb.: J. Lab. clin. Med. **50**, 913 (1957). Ursula Baumann

Ascorbinsäure läßt sich nach J. A. C. van Pinxteren und E. Verloop[1] nach der Dead stop-Methode in folgender Weise titrieren: 0,5—5 ml 0,01 m Ascorbinsäurelösung mit 5 ml Wasser verdünnt, werden mit 400 mg Natriumhydrogencarbonat versetzt und direkt mit 0,02 m Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) bei 50 mV an Platinelektroden titriert. Auch die indirekte Bestimmung ist möglich, wenn diese Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert wird und wenn nach Zugabe eines nicht zu großen Überschusses an Hexacyanoferrat mit 0,0075 m Zinksulfatlösung zurücktitriert wird (Abfall der Stromstärke auf Null). 1—5% Glucose oder Fructose sind ohne Einfluß auf das Ergebnis. 440 μg Ascorbinsäure sind noch mit ausreichender Genauigkeit analysierbar. Bei der indirekten Titration wird das Äquivalentverhältnis 1 : 4,045 statt 1 : 4,00 gefunden.

[1] Pharm. Weekbl. **93**, 982—987 (1958) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Reichsuniv. Utrecht (Niederlande).. K. Cruse

Eine potentiometrische Vitamin C-Bestimmung hat K. Kohla[1] entwickelt auf der Grundlage des Verfahrens von M. Z. Barakat, M. F. Abd El-Wahab und M. El-Sadr[2], bei dem die Ascorbinsäure mit N-Bromsuccinimid jodometrisch titriert wird. — Während sich die Titration mit Dichlorphenolindophenol dafür nicht eignete, wurden mit N-Bromsuccinimidlösungen sowohl in reinen Vitamin C-Lösungen als auch in Naturstoffen scharfe Potentialsprünge erhalten. Für die potentiometrische Bestimmung wurde das Titriskop E 166 der Fa. Metrohm A.G. Herisau (Schweiz) verwendet mit einer gesättigten Kalomelelektrode und einer Platinelektrode sowie einer Bürette, die noch 0,05 ml abzulesen gestattete. N-Bromsuccinimid ist auf folgende Weise hergestellt worden: Käufliches Succinimid (11,7 g) wird in 50 ml dest. Wasser gelöst und mit 16 g Brom versetzt. Unter Umrühren läßt man langsam 20%ige Natronlauge bis p_H 6—7 zufließen. Der Niederschlag wird nach 20 min durch eine Glasfritte filtriert und mit kaltem dest. Wasser 3 mal gewaschen. Für die Vorratslösung werden 1,0276 g N-Bromsuccinimid zu 1000 ml gelöst. Die Lösung ist nur wenige Tage haltbar. Ihr Titer muß vor Gebrauch überprüft werden. Für die meisten Bestimmungen wird diese Lösung auf das Zehnfache verdünnt. Zur Ascorbinsäurebestimmung in reinen Lösungen werden 10 ml dieser Lösung mit 1 ml 3%iger Essigsäure sowie 2,5 ml Kaliumjodidlösung versetzt und sofort mit der N-Bromsuccinimidlösung titriert. Der Zusatz an KJ wird empfohlen, weil dann die Potentialeinstellung ruhiger erfolgt. Der für die Potentiometrie günstige p_H-Wert liegt oberhalb p_H 3. — *Naturstoffe* werden im Mörser nach Zusatz von Glaspulver und gesätt. Kochsalzlösung mit 3% Oxalsäure zerrieben. Bei *Pflanzenprodukten* kann man diese homogene Masse nach Neutralisation mit etwas $CaCO_3$ (p_H 4—5) sofort titrieren. Man kann aber auch mit gesätt. NaCl-Lösung (3% Oxalsäure enthaltend) auf ein bestimmtes Volumen auffüllen und aliquote Teile zur Titration verwenden. Bei *tierischen Produkten* (*Hirn, Leber* usw.) zentrifugiert man das zerriebene Material,

schlämmt den Niederschlag mehrmals mit Kochsalz-Oxalsäurelösung auf und sammelt die klare Lösung für die Titration. Zur Ausschaltung von Störstoffen werden zwei Titrationen ausgeführt. In der ersten Probe werden Ascorbinsäure + Störstoffe titriert, in der zweiten nach Zerstörung der Ascorbinsäure durch 10 ml Kupfersulfatlösung (1 mg Cu/ml) nur die Störstoffe. In Pflanzenprodukten und *Milch* werden nach dieser Arbeitsweise keine störenden Stoffe gefunden. Dagegen enthält *Menschenharn* häufig Störstoffe. Nach Reduktion mit Schwefelwasserstoff läßt sich auch nach dieser Methodik das Gesamt-Vitamin C bestimmen.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 151—154 (1958). Bundeslehr- u. Versuchsanstalt Pitzelstätten, Kärnten. — [2] Analyt. Chemistry **27**, 536 (1955); vgl. diese Z. **152**, 227 (1956). L. Acker

Die verschiedenen prophylaktischen Röntgenmethoden zur Vitamin D-Bestimmung werden im Hinblick auf ihre Eignung für das DAB 7 von H. Bekemeier, G. Pfennigsdorf und W. Ponsold[1] miteinander verglichen. Das Verfahren von A. Scheunert und M. Schieblich[2] wird als veraltet angesehen. Für das von F. Holtz, G. Pfennigsdorf und W. Ponsold[3] angegebene Verfahren wird bei der Auswertung der Versuchsergebnisse eine Änderung vorgeschlagen, wobei das „quantitative Wirksamkeitsmaß" eingeführt wird. Gegen das von G. Bährecke und H. Gebauer[4] entwickelte Verfahren werden vor allem hinsichtlich der experimentellen Durchführung des Testes Bedenken geltend gemacht, die ausführlich begründet werden. Es wird daher eine Überprüfung des letzten Verfahrens für erforderlich gehalten.

[1] Pharmazie **13**, 685—692 (1958). Pharmakol. Inst., Univ. Halle-Wittenberg. — [2] Klin. Wschr. **1929**, 629. — Biochem. Z. **209**, 290 (1929); vgl. diese Z. **102**, 157 (1935). — [3] Arzneimittel-Forsch. **5**, 557 (1955); vgl. diese Z. **152**, 229 (1956). — [4] Pharmazie **12**, 592 (1957); vgl. diese Z. **164**, 285 (1958). L. Acker

Zur quantitativen Bestimmung von Vitamin E (DL-α-Tocopherolacetat) hat K. Pietroniuk[1] die photometrische Methode von M. Furter und R. E. Meyer[2] empfindlicher gestaltet und auch zur Bestimmung in Gemischen mit anderen Vitaminen erweitert. — *Ausführung. a) Bestimmung von Vitamin E.* Man stellt eine Lösung der zu untersuchenden Probe in Chloroform in der Konzentration von etwa 2 mg/ml her und verdünnt eine passende Menge dieser Lösung (1—3 ml) in einem 100 ml-Kolben mit Chloroform auf ein Gesamtvolumen von 3 ml. Dann gibt man 7 ml wasserfreies Äthanol und nach Durchmischen genau 2,5 ml rauchende Salpetersäure (D 1,5) zu. Nach genau 30 min Stehen im Dunkeln mißt man die Farbintensität der roten Lösung im Photocolorimeter gegen eine gleichbehandelte Blindlösung von 3 ml Chloroform + 7 ml Äthanol. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Lösung von reinem DL-α-Tocopherolacetat (Merck) in Chloroform mit dem Gehalt von 2 mg/ml, von der 1; 1,5; 2; 2,5 und 3 ml mit Chloroform auf das Volumen von 3 ml gebracht und dann wie beschrieben weiter behandelt werden. Das Absorptionsmaximum der roten Lösung liegt bei 480 mμ, das Beer-Lambertsche Gesetz ist erfüllt. — Die Bestimmung kann durch Verseifung der vorbereiteten Chloroformlösungen der Probe vor der Zugabe von HNO_3 empfindlicher gestaltet werden. Dazu bringt man die untersuchte Chloroformlösung der Substanz in einen Rundkolben und verseift durch 30 min langes Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge. Die abgekühlte Lösung schüttelt man 3—4mal mit Äthyläther aus, wäscht den Extrakt mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und destilliert den Äther bis zum 50 ml-Endvolumen ab. Diese Restmenge trocknet man mit wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert und destilliert aus dem Filtrat den gesamten Äther ab; den Abdampfrückstand löst man in Chloroformmenge zu einer Substanzkonzentration von etwa 2 mg/ml auf und verarbeitet in der beschriebenen

Weise weiter. — Der mittlere Fehler der Bestimmung beträgt ± 8,5%. — *b) Die Bestimmung von Vitamin E in Vitamingemischen* gelingt nach Beseitigung von Vitamin A, Sterolen und Carotinoiden durch Ausschütteln mit 85%iger Schwefelsäure. Man füllt in einen Scheidetrichter 200 ml einer Vitamin E-Standardlösung in Petroläther (2 mg/ml), in einen zweiten Scheidetrichter 200 ml eines Gemisches von Vitamin E- und Vitamin A-Standardlösungen in Petroläther (im Mengenverhältnis, in dem sich beide Substanzen in dem zu untersuchenden Material befinden) und in einen dritten Scheidetrichter 200 ml der zu untersuchenden Lösung. Diese wird hergestellt indem man 20 Dragées des Multivitaminpräparates fein pulverisiert, unter Schütteln in einem 200 ml-Meßkolben in 100 ml Petroläther löst und am nächsten Tage nach Abfiltrieren des ungelösten Anteiles mit weiterem Petroläther bis zur Marke auffüllt. Alle drei Flüssigkeiten in den Scheidetrichtern schüttelt man 4mal mit je 40 ml Portionen 85%iger Schwefelsäure. Die letzte Säureportion soll nach dem Durchschütteln und 10—15 min dauerndem Stehen farblos sein. Nach sorgfältiger Abtrennung der letzten Säureschicht wäscht man die Petrolätherschichten in jedem Scheidetrichter einmal mit Wasser, einmal mit 30 ml 3%iger wäßriger Kalilauge und danach wieder 3—4mal mit Wasser gut durch (bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Phenolphthalein) und führt jede Petrolätherlösung in einen Destillationskolben über, wo man sie auf ein Endvolumen von 50 ml einengt. Man trocknet dann mit 10 g gut ausgeglühtem Natriumsulfat, filtriert, destilliert den Petroläther ab, löst den Rückstand in Chloroform, bringt die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben über und füllt mit weiterem Chloroform zur Marke auf. In den Lösungen bestimmt man schließlich den Vitamin E-Gehalt wie oben beschrieben. Vor der eigentlichen Bestimmung kann man sich durch Zugabe von $SbCl_3$ (Carr-Price-Reaktion) leicht überzeugen, ob das Vitamin A wirklich durch die Extraktion beseitigt worden ist; die Lösung soll keine bläuliche Färbung aufweisen. — Wenn man die Proben vor der Extraktion mit Schwefelsäure mit Kalilauge verseift, erhält man zu niedrige Resultate.

[1] Chem. analit. (Warschau) **2**, 77—91 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Arzneimittel, Warschau (Polen). — [2] Helv. chim. Acta **22**, 240 (1939); **30**, 1064 (1947); Analyst **64**, 217 (1939); **74**, 62 (1949); vgl. diese Z. **123**, 56 (1942); **143**, 155 (1954); **147**, 299 (1955). M. Hřivnáč

Das Verhalten einiger Teerfarbstoffe für Lebensmittel bei ihrer Trennung durch Papierelektrophorese beschreiben J. Crossley und J. D. R. Thomas[1]. Untersucht werden *Erythrosin BS, Tartrazin, Indigocarmin, Ponceau MX, Ponceau 4 R* und *Ponceau 3 R*. Folgende Elektrolytlösungen werden verwendet: n-Essigsäure; Pufferlösung p_H 4,0 (750 ml 0,1 m Kaliumhydrogenphthalatlösung + 6,0 ml 0,1 n Natronlauge auf 1,5 l verdünnen); Pufferlösung p_H 6,0 (750 ml 0,1 m Kaliumdihydrogenphosphatlösung + 85,5 ml 0,1 n Natronlauge auf 1,5 l verdünnen); Pufferlösung p_H 8,0 (750 ml 0,1 m Kaliumdihydrogenphosphatlösung + 702 ml 0,1 n Natronlauge auf 1,5 l verdünnen); 1%ige Natriumtetraboratlösung; 0,1 n Ammoniak. — *Arbeitsweise.* Die Elektrolytkammern des Elektrophoresetroges werden mit Elektrolytlösung gefüllt. Auf ein oder mehrere 5 cm breite Streifen aus Whatman Nr. 1-Filtrierpapier wird 5 cm von einem Ende entfernt ein Bleistiftstrich gezogen. Man tränkt den Streifen gleichmäßig mit Elektrolytlösung, legt ihn horizontal über die Brücke ein und trägt auf den Strich 0,02 ml der Farbstofflösung oder des Farbstoffgemisches auf, das 10 mg des einzelnen bzw. eines jeden Farbstoffes in 50 ml Lösung enthalten soll. Man elektrophoresiert am besten 1,5—2 Std bei einer Stromdichte von 0,6—2 mA je Streifen. Alle untersuchten Farben wandern zur Anode. Unter sonst konstanten Bedingungen haben Verff. eine ungefähr lineare Beziehung zwischen Elektrophoresedauer und Wanderungsstrecke festgestellt. Aus einer Tabelle, in der die Wanderungsstrecken der genannten Farbstoffe

in Abhängigkeit von Puffer, Stromdichte und Zeit eingetragen sind, kann man die optimalen Bedingungen zur Trennung dieser Farbstoffe entnehmen. Zum Beispiel lassen sich die 4 roten Farbstoffe Erythrosin BS, Ponceau MX, Ponceau 4R und Ponceau 3R lediglich in 1%iger Natriumtetraboratlösung, *Erythrosin BS*, *Tartrazin* und *Indigocarmin* leicht in 1 n Essigsäure trennen. Sind alle 6 Farben in einer Mischung vorhanden, so erhält man mit 1%iger Natriumtetraboratlösung eine Auftrennung in 4 deutliche und eine undeutliche (Indigocarmin) Bande; in diesem Elektrolyt lassen sich Erythrosin und *Ponceau 3R* nicht trennen. Allgemein kommen Verff. zu dem Schluß, daß die Anzahl der Sulfonsäuregruppen im Farbstoffmolekül den umgekehrten Effekt hat wie bei der chromatographischen Trennung, nämlich daß sich mit zunehmender Zahl die Wanderungsgeschwindigkeit erhöht. Quantitative Bestimmungen der Farbstoffe sind möglich durch Ausschneiden der Bande, Elution mit dest. Wasser und photometrische Messung.

[1] Analyst **83**, 462—465 (1958). S.E.-Essex Techn. Coll., Dagenham, Essex (England). R. Fresenius

Die Isolierung öllöslicher Teerfarbstoffe aus Lebensmitteln gelingt am Beispiel des mit Azofarbstoffen *gefärbten Maisöls* nach E. Mark und G. G. McKeown[1] durch Verteilung zwischen N.N-Dimethylformamid (DF), das sich als Lösungsmittel hierfür besonders eignet[2], mit Petroläther (PÄ). Die Farbstoffe werden so in guter Ausbeute abgetrennt und das Öl zu 99,8% entfernt. — *Ausführung.* 10 g Öl löst man in 50 ml PÄ, filtriert falls erforderlich, und extrahiert in einem Scheidetrichter 3mal mit je 20 ml DF und verwirft die PÄ-Schicht. Die vereinigten DF-Lösungen schüttelt man 4mal mit je 25 ml PÄ und extrahiert jedesmal mit 5 ml DF zurück. Die PÄ-Extrakte verwirft man. Die gesamte DF-Lösung verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt einmal mit 30 ml und einmal mit 10 ml Chloroform aus. Die Phasentrennung bewirkt man gegebenenfalls durch Zentrifugieren. Die wäßrige DF-Schicht verwirft man und wäscht die vereinigten Chloroformlösungen mit Wasser zur Beseitigung gelösten DF. Das Chloroform verjagt man im Vakuum bei Raumtemperatur. Falls der Fettgehalt bereits gering genug ist, kann zu diesem Zeitpunkt mit der chromatographischen oder spektrophotometrischen Prüfung begonnen werden. Sonst aber löst man den Trockenrückstand in 25 ml DF, fügt im Scheidetrichter 25 ml Wasser zu und extrahiert 3- bis 5mal mit je 25 ml PÄ. Die wäßrige DF-Schicht verwirft man und wäscht die vereinigten PÄ-Auszüge zur Entfernung von DF mit Wasser. Den PÄ verdampft man bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck und prüft nunmehr dessen Rückstand. Unter den geschilderten Bedingungen sind die Azonaphtholfarbstoffe sehr beständig, während es die Naphthylamine (Yellow AB, C. I. Nr. 22, Yellow OB, C. I. 61) nicht sind.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 817—818 (1958). Food a. Drug Lab., Ottawa, Ontario (Canada). - [2] Burchfield, H. P., u. E. E. Storrs: Contri. Boyce Thompson Inst. **17**, 333 (1953). H. Freytag

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. R. Glocker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde.* Vierte erweiterte Auflage. VII, 530 Seiten mit 455 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958. Preis geb. 61,50 DM.

Gegenüber der dritten Auflage[2] sind Abschnitte über die Anwendung von radioaktiven Isotopen in der Grobstrukturuntersuchung, über die spektrographische Fluorescenzanalyse, das Zählrohrgoniometer und die Kleinwinkelstreuung samt

Auswertungsmethoden hinzugekommen. Alle anderen Kapitel sind ergänzt, zum Teil neu geschrieben. Das umfassende Werk bildet eine unentbehrliche Hilfe für jeden, der mit der Materialprüfung befaßt ist.

[2] Vgl. diese Z. **130**, 416 (1949/50). A. KURTENACKER

K. HÖLL, *Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung von Wasser*. 2., völlig neubearbeitete Auflage. 191 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1958. Ganzleinen: 19,80 DM.

Das Buch bringt in 8 Abschnitten einen Überblick über die Analysenmethoden und Beurteilungsgrundlagen, in der Hauptsache von Trinkwasser. In dem ersten Abschnitt werden neben allgemeinen Angaben auch die colorimetrischen Arbeitsmethoden besprochen. Dieser Abschnitt gibt dem Fachmann keine Anregung und vermag den Ungeübten nicht mit der besonderen Problematik colorimetrischer und photometrischer Arbeitsweise vertraut zu machen. Beachtenswerte Hinweise bringen die Abschnitte B. Trinkwasseruntersuchung, D. Beurteilung des Trinkwassers und F. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers für die zentrale Wasserversorgung. Die analytischen Arbeitsvorschriften sind in dem Abschnitt C. „Kleine Trinkwasseranalyse" und E. „Große Trinkwasseranalyse von Leitungswasser" zusammengefaßt. Bei der Lektüre des Buches fällt die unkonsequente Schreibweise für Normallösungen unangenehm auf. So konnten allein 8 verschiedene Bezeichnungen für Normallösungen gefunden werden. Häufig finden sich sogar in einem Satz zwei verschiedene Schreibweisen. Konsequent war der Verf. dagegen in der Nichtbenutzung der Ionenzeichen. Störend machen sich eine ganze Reihe von Druckfehlern bemerkbar. So muß es auf Seite 95 in dem Abschnitt „Mangan" an Stelle von Farblosigkeit Farbgleichheit heißen. Seite 96, Abschnitt „Härte" an Stelle von Gießbürste Gießbürette und auf Seite 106 statt Mikroohms Mikrosiemens, um nur einige Beispiele zu nennen. Auf Seite 100 wird in der Fußnote beanstandet, daß die Indicatorkonzentration, die in den Einheitsvorschriften angegeben sei, viel zu hoch wäre. Es wird aber keine besser geeignete Konzentration vorgeschrieben, sondern nur von einer frisch bereiteten dünnen wäßrigen Lösung gesprochen. Auf Seite 118 unter dem Abschnitt „Kieselsäurebestimmung" wird als Vorschrift angegeben, daß zur Bestimmung der kolloiden Kieselsäure das Wasser mit Natriumhydrogencarbonat behandelt werden muß. Im nächsten Abschnitt ist dagegen festgestellt, daß hierfür nur das Natriumcarbonat p.a. verwendet werden kann. Die angegebenen Vorschriften sind teilweise recht brauchbar durchgearbeitet. befriedigen aber andererseits nur bedingt. Es sei hier die Zinnbestimmung herausgegriffen, die in der gegebenen Form zur Zinnbestimmung in Wasserproben nur sehr bedingt geeignet ist. Auf Seite 50 wird bei der gravimetrischen Sulfatbestimmung als Bariumsulfat vorgeschrieben, daß sogar das Gewicht der Filterasche zu berücksichtigen ist, während im gleichen Abschnitt Berichtigungswerte für den geglühten Bariumsulfatniederschlag in Abhängigkeit von der Kalkhärte und dem Gewicht des Niederschlages angegeben werden, die bis zu 10 und mehr Milligramme Bariumsulfat ausmachen. In der angegebenen Tabelle fehlen übrigens die Berichtigungswerte für 20° Kalkhärte. Um das Buch empfehlen zu können, würde es nach Ansicht des Referenten einer sehr sorgfältigen Überarbeitung bedürfen. Hierauf wurde bereits in der Besprechung der 1. Auflage[1] hingewiesen.

[1] Diese Z. **126**, 152 (1943). W. SCHNEIDER

R. FREIER, *Kesselspeisewasser* (Technologie, Betriebsanalyse), 1. Auflage, VIII, 193 Seiten mit 95 Abbildungen, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1958. Preis Ganzleinen 38,— DM.

FREIER gibt in seinem Buch einen ausgezeichneten Überblick über die Technologie und Betriebsanalyse des Kesselspeisewassers. In klarer Form werden in vier

Abschnitten die Grundzüge der Wasserchemie, die chemische Technologie der Aufbereitung, die Dosiereinrichtungen und Meßgeräte zur Betriebsüberwachung sowie ausgewählte Verfahren zur chemischen Analyse von Kesselspeisewässern besprochen. Der technologische Teil gestattet es dem Nichtfachmann, sich schnell einen guten Überblick über die Probleme zu verschaffen. Im analytischen Abschnitt sind die Vorschriften mit bemerkenswerter Klarheit abgefaßt. Es sind jeweils nur erprobte Verfahren aufgenommen, nach denen sofort gearbeitet werden kann und die zuverlässige Resultate versprechen. Begrüßenswert ist die durchgeführte Vereinheitlichung der Reagentien und ihre gegenseitige Abstimmung bei den Vorschriften. Das Buch kann jedem, der sich mit der speziellen Problematik der Technologie und Untersuchung von Kesselspeisewässern vertraut machen will, empfohlen werden.

W. Schneider

Tabellenbuch Chemie. X, 438 Seiten. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1958. Preis 17,60 DM.

Das von R. Kaltofen, I. Pagels, K. Schumann und J. Ziemann verfaßte Tabellenwerk ist nach den Angaben im Vorwort in erster Linie für Chemiefacharbeiter und Chemielaboranten bestimmt, auf deren Bedürfnisse Inhalt und Aufbau der Tabellen abgestimmt sind. Umfangreiche Tabellen enthalten unter anderem „Zusammensetzung und Dichte der wichtigsten Mineralien" (30 Seiten), „Konstanten organischer Verbindungen" (154 Seiten), „Analytische Tabellen" (49 Seiten), „Technische Tabellen" (90 Seiten). Die Nomenklatur der anorganischen und organischen Verbindungen (Genfer Nomenklatur) wird eingehend erläutert (23 Seiten). Ob es zweckmäßig ist, in einem Werk der vorliegenden Art Bezeichnungen wie Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Dicyan usw. konsequent durch Äthansäure, Äthandisäure, Dioxybutandisäure, Äthandisäurenitril usw. zu ersetzen, kann bezweifelt werden. Die Ausstattung des Buches ist gut, der Druck sehr klar und übersichtlich.

A. Kurtenacker

Atmosphärische Luft. *Ein Verfahren zur kontinuierlichen colorimetrischen Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Luft* beschreiben H. L. Helwig und Ch. L. Gordon[1]. Schwefeldioxyd reagiert mit Pararosanilinhydrochlorid und Formaldehyd bei p_H 1,5 unter Bildung einer rotvioletten Färbung, deren Absorptionsmaximum bei 560 mμ liegt. 0—5 ppm Schwefeldioxyd können mit guter Genauigkeit bestimmt werden, wobei durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen die Empfindlichkeit erhöht oder erniedrigt werden kann. Ozon bis zu 2,0 ppm und Stickstoffdioxyd bis zu 1,0 ppm stören nicht. Die Apparatur arbeitet mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 250 ml Luft/min, während die Zuflußrate des Reagenses 3,3 ml/min beträgt. Nähere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1810—1814 (1958). Air Sanitation Lab., Berkeley, Calif. (USA).

H. Zimmer

Zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffspuren in der atmosphärischen Luft frieren E. R. Quiram und W. F. Biller[1] aus einer entsprechend großen Gasprobe (über 10 ppm 2 l; unter 10 ppm bis 0,1 ppm 20—200 l) die Kohlenwasserstoffe mit flüssigem Stickstoff aus. Die permanenten Gase werden abgesaugt, das Kohlendioxyd und die Hauptmenge des Wassers in Ascarit-Dehydrit, und die Restwassermenge mit Phosphorpentoxyd beseitigt. Das so gewonnene Kohlenwasserstoffkonzentrat wird massenspektrometrisch analysiert. Die gefundenen Werte stimmen im allgemeinen mit den erwarteten gut überein. Gelegentliche Fehlresultate werden auf Verschmutzung in der Apparatur zurückgeführt. Die

Verwendung relativ vieler mit Hahnfett geschmierter Hähne läßt es jedoch fraglich erscheinen, ob die Analysen zuverlässig ausgeführt werden können. Die Beleganalysen zeigen demzufolge auch große Abweichungen. Methan ist nicht erfaßbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1166—1171 (1958). Esso Res. Engng. Co., Linden, N. J. (USA). J. Rasch

Von J. C. Young, J. R. Parsons und H. E. Reeber[1] wird über einen tragbaren Automat berichtet, der *Giftgase in der Luft* anzeigen kann. Besonders soll das Gerät für das „*Nervengas*" empfindlich sein. Das Gerät ist so entwickelt worden, daß es von der kämpfenden Truppe leicht bedient werden kann. An Hand von Abbildungen wird der Aufbau beschrieben. Das mechanische System bewegt mittels zweier Motoren den Indicatorpapierstreifen und die Pumpen zu dessen Befeuchtung mit dem Reagens. Mittels Photozellen wird die Reaktion der durch die Papierstreifen durchgeführten Luft zur Auslösung eines optischen und akustischen Alarms benutzt. Noch 0,02 ppm von *Isopropylmethylphosphonofluoridat* können in 2 min, Konzentrationen über 2 ppm in 5 sec den Alarm auslösen. Als Reagens werden o-Dianisidindihydrochlorid und Natriumpyrophosphatperoxyd benutzt. Nach 12stündiger Laufzeit muß das Gerät mit neuen Papierstreifen und neuer Reagenslösung versehen werden. Die Luftführungswege müssen dann gereinigt werden. Das Gerät ist bei hohen und niedrigen Temperaturen und bei Trockenheit und 80% relativer Luftfeuchtigkeit geprüft. In extremen Fällen müssen hygroskopische oder Gefrierschutzmittel den Lösungen zugesetzt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1236—1239 (1958). Chem. Warfare Lab., Md. und Radio Corp., Camden, N. J. (USA). B. Rossmann

R. H. Cherry, G. M. Foley, C. O. Badgett, R. D. Eanes und H. R. Smith beschreiben eine *automatische Apparatur zum Nachweis von „Nervengas"*. Dieser beruht auf der „Schoenemann"-Reaktion mit Indol, das zu dem fluorescierenden Indoxyl oxydiert wird. Um die Reaktion in dem Gerät auszulösen, werden zwei Lösungen A und B automatisch gemischt und im Gegenstromprinzip mit der durchgepumpten gasbeladenen Luft zur Reaktion gebracht. Die veränderte Lösung läuft automatisch durch ein Fluorescensphotometer, das dann den Alarm auslösen kann, Die Lösung A besteht aus 1000 ml Wasser, 150 ml 2-Propanol, 100 ml Aceton, 2 g Indol, 10 g Borax und 10 g Soda. Die Lösung B enthält 1000 ml Wasser, 250 ml 2-Propanol und 3,5 ml 13,3%ige Wasserstoffperoxydlösung, die aus 30%iger Wasserstoffperoxydlösung in 0,1 n-Schwefelsäure (Superoxol) hergestellt wird. Der Aufbau des Gerätes, sowie die Wege, die dazu geführt haben, werden ausführlich beschrieben. Materialeinflüsse, die verschiedenen Filtersysteme für das Photometer, die elektronische Einrichtung sowie der Gebrauch des Gerätes werden eingehend erläutert. Das Instrument gibt Alarm, bevor schädigende Wirkungen durch Nervengas hervorgerufen sein können. Zahlreiche Abbildungen veranschaulichen die Reaktionsbedingungen und die Apparatur.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1239—1247 (1958). Leeds & Northrup Co., Philadelphia Pa. und Chem. Warfare Lab., Md. (USA). B. Rossmann

Zur Bestimmung von Mikrogrammengen Gesamtschwefel in technischen Gasen modifizieren E. Abel und H. Barth[1] das Adsorptionsverfahren von H. Stratmann[2]. Abb. 1 zeigt das abgeänderte Gerät. In das Adsorptionsrohr füllt man handelsübliches *Silicagel* von 2—6 mm Korngröße, das zuvor mit konz. Salpetersäure von schwefelhaltigen Verunreinigungen befreit wird. Man wäscht säurefrei, trocknet bei 150°C und wiederholt den Reinigungsprozeß einige Male. — *Arbeitsweise.* Die Gasprobe (50—1000 ml) wird in das Adsorptionsrohr gegeben und es

wird Wasserstoff (mit Pyrogallol gewaschen und sorgfältig getrocknet) eingeleitet. Nach gründlichem Spülen werden die Platinspirale auf etwa 750° C und das Adsorptionsrohr auf etwa 400° C erhitzt. Nach 20 min ist der Schwefel quantitativ ausgetrieben und in 20 ml Zinkacetatlösung (50 g Zinkacetat, 10 g Natriumacetat und 0,01 g Natriumchlorid auf 1 l) absorbiert. Durch Zugabe von 7,5 ml Dimethyl-p-phenylendiaminsulfatlösung (1 g in 100 ml H_2O lösen, 400 ml konz. Schwefelsäure zufügen und auf 2000 ml verdünnen) und 2 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung (25 g und 5 ml konz. H_2SO_4 auf 200 ml auffüllen) zu dem gefällten ZnS wird Methylenblau entwickelt, das man nach 15 min durch Methanol stabilisiert. Gemessen wird mit dem Zeiss-Elko II bei 660 mμ (Interferenzfilter I 66). Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. Die Empfindlichkeit und die Genauigkeit des Verfahrens sind ausreichend. Es ist auch für die Bestimmung geringer Schwefelgehalte in Feststoffen, wie Holzkohle, Koks, Stahl, Ölen u. a. geeignet, wenn die Probe zuvor in Quarzrohren bei 1250° C im Sauerstoffstrom verbrannt wird. Die Ergebnisse sind auch hier befriedigend.

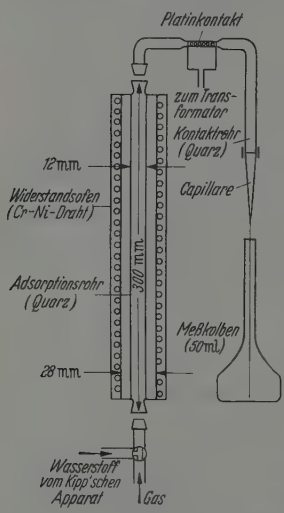

Abb. 1. Gerät für die Schwefelbestimmung nach Abel u. Barth

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 683—684 (1958). Inst. Eisenhüttenwes., T. H., Aachen. — [2] Diss., 1954, T. H. Aachen; vgl. Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 668; **1956**, 189; vgl. diese Z. **148**, 368 (1955/56); **154**, 189 (1957).

E. Bankmann

Zur Bestimmung von Schwefeloxyden in Abgasen beschreibt E. B. Seidman[1] eine Methode, die für Gehalte von 0,02—0,001 Vol-% Schwefeltrioxydgas in Gegenwart von 0,02—0,3 Vol-% Schwefeldioxydgas brauchbar ist. Dabei wird SO_3 quantitativ von Isopropanol absorbiert und die alkoholische Lösung direkt mit Bariumchlorid und Thorin als Indicator titriert. Ammoniak und/oder Stickoxyde stören nicht, ebenso die geringe Menge mitabsorbiertes SO_2. Zur Bestimmung der gesamten Schwefeloxyde wird ein modifiziertes Verfahren benutzt. — *Arbeitsweise. Schwefeltrioxyd.* Durch 3 hintereinandergeschaltete Absorptionsgefäße, die jeweils mit 100 ml 80%igem Isopropylalkohol beschickt sind und zur Vermeidung der SO_2-Oxydation in Eiswasser tauchen, werden innerhalb von 20 min 0,0283 m^3 der Gasprobe geleitet. Danach wird die Absorptionslösung mit 80%igem Isopropanol in einen 500 ml-Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. 25 ml davon werden mit 25 ml 80%igem Isopropanol und 3—4 Tr. Thorin (0,2%ige wäßrige Lösung) versetzt und mit 0,01 n $BaCl_2$-Lösung titriert. Der Endpunkt ist scharf (Gelb nach Rosa) und gut reproduzierbar. Die Titration ist schnell auszuführen und muß innerhalb 1 Std beendet sein. — *Gesamtschwefeloxyd.* Eine gleiche Gasprobe wird durch 2 Absorptionsgefäße mit jeweils 25 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und 25 ml 0,2 n Natronlauge geschickt. Nach der Absorption werden die Lösungen in ein Becherglas gespült und 30 min gekocht. Man säuert an, kocht zur Vertreibung von CO_2 erneut 5 min und füllt auf 500 ml auf. Von dieser Lösung werden aliquote Mengen durch eine Kationenaustauscherkolonne (10 × 3 cm) mit Dowex 50 (H-Form, 50 bis 100 mesh, Vernetzungsgrad 16%) geschickt und die ersten Anteile verworfen. Sodann werden 10 ml des Eluats mit 40 ml reinem Isopropanol und Thorin versetzt

und wie beschrieben titriert. Natrium stört die Sulfattitration mit Thorin und wird auf diese Weise entfernt. Sowohl die gravimetrische Bestimmung des gesamten Schwefeloxyds über $BaSO_4$ als auch die amperometrische Titration mit Blei haben die Ergebnisse der Sulfattitration mittels Thorin bestätigt. Die Standardabweichung der Methode einschließlich Probenahme beträgt in 33 Versuchen 1,5% vom Mittelwert, die der Thorintitration allein bei Dreifachbestimmung von 21 Proben 0,4%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1680—1682 (1958). Shell Oil Co., Wilmington, Calif. (USA). E. Bankmann

Wasser, Abwasser. *Der Tritiumgehalt von Wasserproben* läßt sich mit einem auf 90°C geheizten Methandurchflußzähler, den W. F. Merritt[1] beschreibt, ermitteln. Noch 0,03 μC/ml lassen sich so auf $\pm$ 2% genau erfassen. Nach der Messung sehr kleiner Tritiummengen genügt es den Zähler 1 min lang mit Luft auszuspülen, um alles Tritium wieder zu entfernen. Nach der Messung größerer Tritiummengen spült man mehrere Male mit Wasserdampf aus. — Das Zählrohr besteht aus einem senkrecht angebrachten Stahlzylinder von 3,8 cm innerem Durchmesser und 46 cm Länge, in dessen Mitte ein isoliert angebrachter, die Spannung von etwa 2400 Volt tragender Wolframdraht von 25 μ Durchmesser befestigt ist. Das Zählrohr trägt ein seitliches Rohr von 1,3 cm Durchmesser, welches am oberen und am unteren Ende des Zählrohres mit dessen Innenraum in Verbindung steht. Das seitliche Rohr wird erhitzt durch eine 200 Watt-Heizspirale und sorgt für eine gute Durchmischung des Gases im Zählrohr durch Konvektionsströmung. Das gesamte Zählrohr befindet sich in einem Thermostaten. Zur Messung werden jeweils 10 μl des Tritium-Wassers mit flüssigem Stickstoff gefroren und während des langsamen Auftauens mit dem Methangasstrom innerhalb von 5 min in das vorher evakuierte Zählrohr gebracht. Im Original ist das Zählrohr genau beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1745—1747 (1958). Atom. Energ. Canada Ltd., Chalk River, Ontario (Canada). Klaus Brodersen

Ein Verfahren zur Bestimmung des Boratgehaltes und der Alkalität des Meerwassers beschreiben J. A. Gast und T. G. Thompson[1]. Die Bestimmung des Boratgehaltes nach der Mannitmethode liefert zu geringe Werte, da im Meerwasser gelöste organische Polyhydroxy-Verbindungen mit den Borationen ähnlich wie Mannit reagieren. Durch Oxydation mit Permanganat wird die organische Materie zerstört. Eine Boratbestimmung vor und nach der Oxydation gestattet die Bestimmung der Menge der Polyhydroxy-Verbindungen. — *Ausführung.* Zur Bestimmung der Alkalität werden 100 ml Meerwasser mit 5,00 ml 0,1 n Salzsäure versetzt und 5 min am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit carbonatfreier 0,025 n Natronlauge unter Verwendung eines p_H-Meters bis p_H 7,00 titriert. Die Lösung wird jetzt zur Boratbestimmung mit 7 g Mannit versetzt und abermals auf p_H 7,00 titriert. Zur Erfassung des *Gesamtborates* werden 100 ml Meerwasser mit 0,1 n Schwefelsäure auf p_H 2—3 gebracht. (Im allgemeinen werden 3,5 ml benötigt.) Nach dem Zusatz von 1 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung wird die Lösung am Rückflußkühler gekocht. Zur Zerstörung des Permanganatüberschusses wird jetzt Schwefeldioxydlösung zugesetzt und abermals 5 min aufgekocht. Durch Zusatz eines Tropfen sehr verdünnter Permanganatlösung wird die Vollständigkeit des Verkochens des Schwefeldioxyds geprüft. Der p_H-Wert wird mit Natronlauge auf p_H 7,00 eingestellt, 7 g Mannit werden zugesetzt und mit 0,025 n Natronlauge wird auf p_H 7,00 titriert. Die Differenz beider Boratbestimmungen, multipliziert mit 2, ergibt die Anzahl mMol Polyhydroxyverbindungen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1549—1551 (1958). Univ. Washington, Seattle, Wash. (USA). H. Zimmer

Zur colorimetrischen Bestimmung von Chlorid in Wässern hat H. Ambühl[1] die von D. M. Zall, D. Fisher und M. Q. Garner[2] beschriebene Methode modifiziert. Das Verfahren beruht auf der bekannten Reaktion von Quecksilberthiocyanat mit Chloridionen, bei der eine äquivalente Menge Thiocyanationen frei werden, die mit Eisen(III)-perchlorat colorimetrisch erfaßt werden. Das Beersche Gesetz ist nicht erfüllt, so daß eine Eichkurve erforderlich ist. Eisen über 0,02 mg/l sowie Nitritmengen über 0,1 mg/l stören die Bestimmung. — *Ausführung.* 10 ml der gegebenenfalls geklärten Wasserprobe werden mit 1,0 ml Eisenperchloratlösung (siehe unten) und 3,75 ml einer bei 15° C gesättigten Quecksilberthiocyanatlösung versetzt. Nach 10 min wird die Absorption bei 490 mμ in 2 cm-Küvetten gegen einen Reagentienblindansatz bei gleicher Temperatur gemessen. 0—20 mg Chlorid/l lassen sich mit einer Genauigkeit von 0,05 mg—0,2 mg/l je nach Absolutkonzentration erfassen. — *Darstellung der Eisenperchloratlösung.* 10 g Eisenpulver werden mit Wasser aufgeschlämmt und mit 45 ml 60%iger Perchlorsäure versetzt. Die Lösung bleibt über Nacht stehen, wird filtriert und dann auf dem Wasserbad eingeengt. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit etwas 60%iger Perchlorsäure gewaschen. 5 g des Salzes werden mit 25 ml 60%iger Perchlorsäure, 50 ml Wasser und 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Lösung wird 5 min leicht gekocht und nach dem Abkühlen auf 100 ml aufgefüllt.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 241—246 (1958). Chem. Lab. Kanton Aargau (Schweiz). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1665 (1956); vgl. diese Z. **157**, 294 (1957). H. Zimmer

Öl in Raffinerieabwasser bestimmt man nach O. Harva und O. Somersalo[1] am besten spektrophotometrisch durch Messung der Absorption bei 260 mμ im Tetrachlorkohlenstoffextrakt des Wassers. Gegenüber dem gravimetrischen Verfahren arbeitet das neue schneller und vermeidet Verdunstungsverluste, weil das Lösungsmittel nicht abgedampft wird. Außerdem ist der p_H-Wert des Abwassers auf das Ergebnis ohne Einfluß. Zur Auswertung der Messungen benutzt man entweder eine mit dem im Betrieb verarbeiteten Öl angefertigte Eichkurve oder man rechnet, da das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist, mit dem Extinktionskoeffizienten bei 260 mμ, der bei den meisten Ölsorten zwischen 10,4 und 14,5 (selten in der Nähe von 20) liegt. — *Arbeitsweise.* Man schüttelt 800 ml Abwasser mit 25 ml Tetrachlorkohlenstoff 3 min kräftig durch, filtriert 15—20 ml Extrakt durch ein trockenes Papierfilter, wobei man die ersten 3 ml Filtrat verwirft, und mißt bei 260 mμ die Extinktion, welche zwischen 0,25 und 0,75 fallen soll; ist sie höher, so verdünnt man mit CCl_4.

[1] Suomen Kemistilehti, A, **31**, 384—387 (1958). Neste Oy Refinery, Naantali (Finnland). F. Neumann

Zur Bestimmung von Cu, Pb, Sn und Sb in Bronze und in Messing gibt B. Alfonsi[1] noch einige Ergänzungen und neue Ergebnisse zu dem früher beschriebenen Verfahren der Elektrolyse bei kontrolliertem Elektrodenpotential[2]. Bei Proben von 1 g Bronze kann die Lösung bis zu 0,9 g Cu neben 2—120 mg Pb, 4—200 mg Sn, 1,5—15 mg Sb enthalten. 100 mg Ni, Zn und Mn, 50 mg Fe, sowie P und S stören die Analyse ebenfalls nicht. Al nur bei Gehalten über 10 mg. Bei Messinganalysen wird die Bleiabscheidung besser bei —0,6 V begonnen und bei —0,7 V beendet. Ohne Einfluß sind hier bis zu 450 mg Zn und 60 mg Al; bei Gehalten von 100—120 mg Al muß die Bleiabscheidung zwischen —0.7 und —0,75 V vorgenommen werden. — Auch Si-Bronzen sind zuverlässig analysierbar. Sind wegen zu geringen Pb- oder Sn-Gehaltes größere Probenmengen (2 g) erforderlich, so bedarf es

gewisser Vorsicht bei der Kupferelektrolyse, auch wird die zulässige Grenze des Zn-Gehaltes dann leicht überschritten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 389—394 (1958). Fiat-Lab., Turin (Italien). — [2] Alfonsi, B.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 276 (1058); vgl. diese Z. **168**, 55 (1959). K. Cruse

Zur Durchführung der Spektralanalyse von Kupfer-Manganlegierungen hat V. D. Kovalenko[1] Vergleiche über die Methode der Bestimmung im Wechselstrombogen gegenüber der Funkenerregung angestellt. Die Bogenerregung mit Wechselstrom ist für die Manganbestimmung nicht empfindlich genug, weil die Schwärzungskurven zu flach verlaufen. Weiterhin verursacht der Einfluß der Manganlinien auf die Intensität der Eisenlinien große Streuungen beim Eisen. Daher ist unter verschiedenen Bedingungen die Brauchbarkeit der Funkenerregung untersucht und festgestellt worden, daß sich die Entladungsstabilität mit zunehmendem Mangangehalt erhöht, was eine genauere Manganbestimmung ermöglicht.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 455—457 (1958) [Russisch]. Röhrenwerk Kaluž (UdSSR). O. Gautsch

Die polarographische Bestimmung von Kupfer, Wismut und Blei im reinsten Zink unter Anwendung von ÄDTA haben K. Győrbiró, R. Szegedi und I. Miklós[1] ausgearbeitetet. Für die Bestimmung dieser Verunreinigungen im reinsten Zink ist die in der Literatur empfohlene Anwendung von Tartrat als Komplexbildner nicht geeignet, da bei dem nötigen p_H infolge Hydrolyse von Zink, der ausscheidende Niederschlag die Ausbildung des Diffusionsstromes verhindert. In Gegenwart von ÄDTA werden bei entsprechendem p_H die Halbstufenpotentiale in verschiedenem Maße verschoben und es können hierdurch die Verunreinigungen bestimmt werden. — *Ausführung.* 5—20 g Zink werden in Salpetersäure gelöst, der Säureüberschuß verdampft und der p_H-Wert mittels Ammoniak auf ungefähr 1 eingestellt. Nach Zugabe von einigen Tropfen einer Gelatinelösung wird im Meßkolben auf 25 oder 50 ml verdünnt, 5 ml werden mit 2 ml Wasser versetzt und mittels Stickstoffs entlüftet. Es werden nun die gemeinsame Kupfer-Wismutstufe und die abgesonderte Bleistufe gemessen. In weiteren 5 ml der Lösung werden mit 2 ml 0,15%iger ÄDTA-Lösung nach Entlüften bei p_H 1 die Kupferstufe und die gemeinsame Blei-Wismutstufe gemessen. Von der letzten wird die vorher gemessene Bleistufe abgezogen, woraus sich die Höhe der Wismutstufe ergibt. Im reinsten Zink können so 0,002% Wismut neben der 10fachen Menge Blei bestimmt werden.

[1] Magyar Kémsai Folyóirat **64**, 348—351 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ. und Inst. für ind. Metallforschg., Budapest (Ungarn). J. Plank

Bei der polarographischen Bestimmung von Thallium-, Eisen- und Kupferspuren in hochgereinigtem Cadmiummetall verwendet R. Carson[1] die Anreicherung der beiden ersten Elemente durch Extraktion als Trichlorid und die Polarographie in Natriumchloridlösung. In ähnlicher Weise ist auch die Kupferanalyse möglich, wenn mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat extrahiert wird. — *Vorschriften.* Zur *Kupferbestimmung* werden 10 g Metall in konz. Salpetersäure gelöst, es wird weitgehend eingedampft, dann mit 20 ml konz. Salzsäure wiederholt abgeraucht, bis der Rückstand nitratfrei ist. In der Wärme wird in 50 ml Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit 10 ml 20%iger Citronensäurelösung, dann mit 0,5 ml 0,05%iger Natriumdithiocarbaminatlösung versetzt und mit 5 ml-Portionen Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt bis die gelbe Färbung beseitigt ist. Die Carbaminatzugabe und Extraktion wird so lange wiederholt, bis die Lösung kupferfrei ist. Aus den hierzu erforderlichen 0,5 ml-Zugaben an Carbaminat (je 10 μg Cu äquivalent) wird der Kupfergehalt ermittelt. — Zur *polarographischen Kupferbestimmung* werden die Extrakte auf dem Wasserbad eingedampft, mit 5 ml konz.

Salpetersäure aufgenommen und zwecks Zerstörung organischer Substanz erhitzt. Mit 5 ml konz. Salzsäure wird bis auf 2 ml eingeengt, dann nach Zugabe von 2 ml 50%iger Schwefelsäure abgeraucht und organische Restsubstanz durch Salpetersäure zerstört. Die fast zur Trockne eingedampfte klare Lösung wird mit 3 ml Ammoniak neutralisiert, mit 2,5 ml Ammoniumchlorid-Ammoniak-Pufferlösung (je 4 m) und 0,5 ml 1%iger Gelatinelösung versetzt, auf 10 ml aufgefüllt und filtriert. Die polarographische Stufe bei −0,4 V wird vermessen. — Zur *Eisenbestimmung* werden ebenfalls 10 g Metall in Chlorid übergeführt, das mit 50 ml 8 n Salzsäure klar gekocht und nach Zugabe von Bromwasser bis zur Gelbfärbung mit 5 10 ml-Portionen Äther extrahiert wird. Die Extrakte werden 3 mal mit je 20 ml Wasser gewaschen und eingedampft. Mit 3 ml konz. Salzsäure wird abgeraucht, mit 10 ml Grundlösung (250 g NaCl und 10 ml 0,5%ige Gelatinelösung in 0,1 n Salzsäure, mit 0,1 n Salzsäure auf 1 l aufgefüllt) aufgenommen, erwärmt und polarographiert (0 bis −0,3 V). — Nach der Eisenbestimmung wird die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation abgedampft, abgekühlt, mit 1 ml Ammoniumacetatpufferlösung (386 g Acetat und 286 ml Eisessig je 1 l) versetzt und auf 10 ml aufgefüllt. Zur *Thalliumbestimmung* dient das Polarogramm dieser Lösung von −0,3 bis −0,8 V. — Gehalte von 0,0002—0,0010% werden nach dieser Methode erfaßt.

[1] Analyst **83**, 472—476 (1958). Rhoanglo Mine Services Ltd., Kitwe (Nordrhodesien). K. Cruse

Neutronenaktivierungsanalysen von Aluminiumlegierungen haben W. A. Brooksbank jr., G. W. Leddicotte und J. A. Dean[1] durchgeführt. Sie untersuchten 3 Eichproben des National Bureau of Standards mit Analysendaten für Cu (0,3 bis 7,9%), Mn (0,04—0,66%), Ni, Fe, Zn und Ti nach der früher beschriebenen Vergleichsmethode[2-4]. Die Bestrahlung der Proben (1—60 mg) erfolgte im Natururan-Graphitreaktor des Oak Ridge National Laboratory ($5 \cdot 10^{11}$ Neutronen/cm²/sec). Die Bestrahlungszeiten reichten von 30 min (Cu und Mn) bis zu 2 Wochen (Ti). Die Bestimmung von *Cu und Mn* erfolgte durch Direktmessungen der bestrahlten Proben in einem registrierenden Einstrahlspektrometer. Die übrigen durch die Bestrahlung erzeugten radioaktiven Isotope (im Falle des *Titans* Scandiumisotope) wurden vor der Messung durch radiochemische Analysengänge nach bekannten Methoden, die kurz angedeutet werden, abgetrennt[3,5]. Die Messung der γ-Aktivität erfolgte dann mit Scintillationszählern oder nach der Diskriminatorenmethode. Für *Nickel* wurde die β-Aktivität mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. Hier ergaben sich zunächst Fehlwerte, da in einer Probe ein hoher, zunächst nicht bekannter Si-Gehalt zugegen war, wodurch die β-Aktivität des zerfallenden ^{31}Si mitgemessen wurde. Die *Abtrennung des Siliciums* vor der Fällung des Nickels erbrachte dann gute Übereinstimmung mit den Testwerten. Hieraus erhellt, daß bei Neutronenaktivierungsanalysen die übrige Zusammensetzung der Proben gut bekannt sein muß. Die statistische Auswertung der Untersuchungen ergab für die Hauptbestandteile einen relativen Fehler von 5—7%, so daß solche Aktivierungsanalysen sicher keinen Ersatz für die konventionellen Analysenmethoden darstellten, mit Ausnahme der Untersuchung sehr kleiner Probenmengen. Einen Begriff von der Empfindlichkeit der Methode gaben die mitgeteilten Analysenwerte für einige nachgewiesene Spurenelemente: je 10^{-4}% Zr und Ag, $3 \cdot 10^{-5}$% Sb. Diese Werte konnten nicht mit Testwerten verglichen werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1785—1788 (1958). Univ. Knoxville, Tenn. (USA). — [2] Boyd, G. F.: Analyt. Chemistry **21**, 335 (1949). — [3] Brooksbank jr., W. A., G. W. Leddicotte u. H. A. Mahlmann: J. physic. Chem. **57**, 815 (1953). — [4] Leddicotte, G. W., u. S. A. Reynolds: Nucleonics **8**, 62 (1951). — [5] Hollander, J. M., I. Perlmann u. G. T. Seaborg: Rev. Modern Phys. **25**, 469 (1953). S. Eckhard

Die Einwirkung des Magnesiums als drittem Legierungsbestandteil auf die Bestimmung von Zink in Aluminium behandeln T. Török und S. Cséti[1]. Verff. beschreiben die auch von anderen Autoren schon beobachtete Parallelverschiebung der Eichkurven bei Zusatz von Mg als drittem Partner zum System Zn-Al. In Übereinstimmung mit einer älteren Arbeit des Referenten[2] ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt des dritten Partners und der Größe des Störeffekts. Der relativ niedrige Siedepunkt des Magnesiums verursacht, daß bei Gegenwart von Mg weniger Aluminium verdampft als sonst. Die beträchtliche, von den Verff. beobachtete Verschiebung der Analysenwerte durch Zusatz von Mg dürfte (nach Meinung des Referenten) zum Teil auf die verwendeten Entladungsbedingungen zurückzuführen sein (Niederspannungsfunkenerzeuger 500 V, 2,5 μF, 1 mH, 100 Entladungen/sec), deren niedrige Frequenz den Effekt begünstigt. — Auch im Falle des Cadmiums als drittem Legierungsbestandteil ist eine Beeinflussung festgestellt worden, jedoch nicht bei Silicium und Kupfer.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 538—544; Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 340—342 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. und Csepeler Eisen- u. Metallwerke, Budapest (Ungarn). — [2] Calker, J., van: Z. angew. Physik **4**, 210 (1952).

J. van Calker

Magnesium (0,5—10%) in Aluminiumlegierungen bestimmen G. Selzer und M. Ariel[1], indem sie es als Hydroxyd fällen, durch eine Thioacetamidfällung von störenden Ionen abtrennen und schließlich spektralphotometrisch die Farbe seines Komplexes mit Eriochromschwarz T messen. Durch Zugabe von Eisensulfat wird die Hydroxydfällung auch bei Mg-Gehalten unter 2% vollständig. Spuren von Kupfer, die bei der Thioacetamidfällung ins Filtrat gehen, werden durch KCN maskiert, das selbst die Extinktion herabsetzt und deshalb in genau gemessener Mengen zugesetzt werden muß. Da das Reagens selbst gefärbt ist, wird die Extinktion durch ein Differenzverfahren ermittelt. Wichtig ist die Mitführung einer Blindprobe durch alle Arbeitsgänge, da einige der benutzten Reagentien selbst die Extinktion auch beeinflussen. Die Farbmessung erfolgt bei $p_H \sim 10{,}1$. — *Arbeitsvorschrift.* 100 mg Probegut (bei 0,5—1% Mg 200 mg) werden zum Lösen mit 3 g NaOH und 20 ml Wasser [bei Gehalten von weniger als 2% Mg unter Zusatz einiger Milligramme Eisen(III)-sulfat] zum Kochen erhitzt und nach beendeter Reaktion auf 100 ml verdünnt. Man läßt den Niederschlag absitzen, filtriert ihn, wäscht je 3 mal mit heißer 5%iger Natronlauge und heißem Wasser und löst dann mit 20 ml Salzsäure (1:1) vom Filter. Man neutralisiert die Lösung mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung von Methylrot, fügt 5 ml frisch bereitete 5%ige Thioacetamidlösung hinzu, verdünnt auf 100 ml, kocht auf und läßt 5 min auf warmer Platte absitzen. Man filtriert dann in einen 1000 ml-Meßkolben, wäscht das Filter gründlich mit einer 1%igen NH_4Cl-Lösung, die mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung des Methylrotindicators neutralisiert worden ist, und füllt zur Marke auf. Ein Teil dieser Lösung, entsprechend 20—70 μg Mg, wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 25 ml Pufferlösung (58 ml konz. Ammoniak + 7,5 g NH_4Cl + Wasser auf 1 l) und genau 10 ml KCN-Lösung (20 μg/ml) versetzt und auf etwa 85 ml verdünnt. Unter magnetischem Rühren werden portionsweise insgesamt 10 ml einer methanolischen Lösung von Eriochromschwarz T (120 mg/100 ml) zugegeben. Man füllt auf und läßt weitere 5 min rühren. Man mißt die Extinktion einer Blindlösung (hergestellt wie oben, jedoch mit 8 ml Eriochromschwarz T-Lösung) bei 520 mμ gegen Wasser und stellt zwischen 690 und 710 mμ genau die Wellenlänge fest, die die gleiche Extinktion liefert. Bei dieser Wellenlänge und bei 520 mμ wird dann die Extinktion der Analysenlösung gegen die Blindlösung gemessen. Aus dem Unterschied dieser beiden Werte errechnet sich der Magnesiumgehalt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 496—502 (1958). Inst. Techn. Haifa (Israel).

S. Eckhard

Für die titrimetrische Aluminium- und Zinkbestimmung in Legierungen empfiehlt Z. HOLZBECHER[1] seine bereits beschriebenen Methoden mit Hilfe von Fluorescenzindicatoren[2], die passend modifiziert werden. — *Bestimmung von Aluminium und Zink in Kupferlegierungen.* Der störende Einfluß von Cu^{2+} und geringer Fe^{3+}-Mengen läßt sich durch Maskieren mit Thiosulfat beseitigen. Aluminium kann man neben Zinn nicht titrieren. Das Zinn wird als Metazinnsäure abgeschieden und entfernt. Zur Titration von Zink mit ÄDTA und Acetylhydrazon des Salicylaldehyds als Fluorescenzindicator werden kleine Mengen Cu^{2+}, Al^{2+} und Fe^{3+} mit Fluorid maskiert. Der Hauptanteil an Kupfer und kleine Bleimengen werden elektrolytisch entfernt. Enthalten die Legierungen größere Mengen Mn und Ni, so muß Zink in üblicher Weise als Sulfid isoliert, in Säure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dann titriert werden. Bei geringen Mengen (Zehntel Prozente) Mn und Ni läßt sich aber Zink direkt titrieren. — *Ausführung.* Die Größe der Einwaage wählt man so, daß bei der Titration etwa 10 ml 0,6 m Natriumfluorid- bzw. 0,1 m ÄDTA-Lösung verbraucht werden. Man löst die Probe in 1 : 1 verd. Salpetersäure, dampft zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure und löst ihn in etwa 50 ml heißem Wasser. Die Zinnsäure filtriert man durch ein Blaubandfilter ab und wäscht mit heißer 0,5%iger Salpetersäure nach. Das im 150 ml-Becher aufgefangene Filtrat elektrolysiert man nach Zusatz von 8 ml konz. Salpetersäure mittels Pt-Netzelektrode (2,5—3 V, 1 A) unter Rühren bei etwa 50° C. Sobald die Blaufärbung (von Kupfer) verschwunden ist, unterbricht man die Elektrolyse. Kleine, in der Lösung verbliebene Kupfermengen stören nicht. Die Lösung dampft man zur Trockne ab, befeuchtet den Rückstand mit 1—2 Tr. konz. Essigsäure, löst ihn in etwa 10 ml Wasser, setzt 10 ml 1 n Acetatpufferlösung (p_H 5,1) zu und je nach zu vermutender Cu^{2+}- und Fe^{3+}-Menge 2—10 ml 20%ige Natriumthiosulfatlösung, ferner 2 ml 0,05%ige alkoholische Lösung von Salicyliden-o-aminophenol zu und titriert unter der Analysenlampe mit 0,6 m Natriumfluoridlösung zum Auslöschen der gelbgrünen Fluorescenz. Man liest den Verbrauch ab, läßt noch 1 ml Fluoridlösung zufließen, gibt 2 ml 0,1%ige alkoholische Lösung des Acetylhydrazons des Salicylaldehyds zu und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Erlöschen der blauen Fluorescenz. 1 ml 0,6 m Natriumfluoridlösung $\cong$ 2,715 mg Al; 1 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung $\cong$ 6,538 mg Zn. Diese Methode liefert befriedigende Werte, versagt aber bei einer Al-Bronze mit 2,70% Fe, da die Lösung auch mit einer großen Thiosulfatmenge nicht vollständig entfärbt wird. — *Aluminium in Zinklegierungen.* Neben großen Magnesiummengen ist Aluminium nicht bestimmbar, da sich beim Titrieren unlösliches Magnesiumfluorid bildet. Spuren Magnesium stören nicht, doch ist bei größeren Mengen Trennung erforderlich. — *Ausführung.* Die Einwaage löst man in verd. Salzsäure, fügt einige Milliliter konz. Salpetersäure zu, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand nach Befeuchten mit 1—2 Tr. konz. Essigsäure in 5—10 ml Wasser. Eine Trübung durch geringe Mengen Zinnsäure kann unbeachtet bleiben. Nach Zusatz von 10 ml Acetatpuffer, 2—5 ml 20%iger Thiosulfat- und 2 ml Indicatorlösung titriert man sofort mit 0,6 ml Natriumfluoridlösung. — *Zur Bestimmung von Aluminium und Zink in Magnesiumlegierungen* müssen beide Kationen isoliert werden. Zur Zn-Bestimmung löst man die Probe in verd. Salpetersäure, setzt Schwefelsäure zu, engt bis zum Aufsteigen von Schwefelsäuredämpfen ein und scheidet nach Entfernung der Kieselsäure aus dem Filtrat wie üblich das Zink als Sulfid (gemeinsam mit Kupfersulfid) ab. Man löst das Zinksulfid in Salzsäure unter Zugabe einer kleinen Salpetersäuremenge, dampft zur Trockne ein und verfährt wie vorhin angegeben weiter. Zur Aluminiumbestimmung löst man die Probe wie vor beschrieben, trennt die Kieselsäure ab und scheidet mit Hexamethylentetramin Aluminium mit dem Eisen ab, wäscht mit heißer 5%iger Ammonium-

chloridlösung, löst in Salzsäure, filtriert und dampft zur Trockne ein. Die Titration erfolgt wie vorhin geschildert.

[1] Chem. Listy **52**, 1822—1825 (1958) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch. Prag (ČSR). — [2] Holzbecher, Z.: Chem. Listy **52**, 430 (1958); vgl. diese Z. **165**, 285 (1959). H. Freytag

Zur colorimetrischen Bestimmung von Spuren Thallium in Zinn-Cadmium-legierungen wird nach J. F. Woolley[1] das Thallium aus 0,1 n bromwasserstoffsaurer Lösung mit Diisopropyläther abgetrennt und anschließend in den Rhodamin B-Komplex übergeführt. Thalliummengen von 5—80 ppm können auf diese Weise mit einem Fehler von ± 2 ppm bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* 0,25 g Probe werden im bedeckten Becherglas mit 5 ml Brom-Bromwasserstoffsäure [25 ml Brom + 225 ml Bromwasserstoffsäure (D 1,46—1,49)] bei etwa 40° C gelöst. Uhrglas und Becherglaswand werden mit 5 ml Wasser abgespült und die Lösung wird solange fast zum Sieden erhitzt, bis das freie Brom vertrieben ist. Nach dem Erkalten führt man in einen bei 25 ml mit einer Marke versehenen 100 ml Scheidetrichter über, verdünnt mit Wasser zu 25 ml und schüttelt mit 25 ml Diisopropyläther genau 1 min aus. Nach Phasentrennung und Verwerfen der wäßrigen Schicht gibt man zur ätherischen Phase 20 ml Rhodamin B-Lösung (0,2 g Rhodamin B werden in 1 l 1 n Salzsäure gelöst) und schüttelt genau 1 min. Man läßt die gefärbte organische Schicht in einen trockenen, verschließbaren Zylinder ab und photometriert bei 550 mμ in einer 2 cm-Küvette gegen einen analog angesetzten Reagentienblindwert. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Standardthalliumnitratlösung (1 ml ∼ 10 μg Tl), die genau wie oben weiterbehandelt wird. — Der Farbkomplex ist mindestens 1 Std beständig und verändert sich innerhalb von 15 Std nur unwesentlich.

[1] Analyst **83**, 477—479 (1958). Standard Telephones & Cables Ltd., Harlow, Essex (England). H. Garschagen

Die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Seltener Erden im Uran kann nach Ch. V. Banks, J. A. Thompson und J. W. O'Laughlin[1] photometrisch mit *Arsenazo* [2-(1,8-Dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthylazo)-benzolarsonsäure] als Farbreagens durchgeführt werden. Zahlreiche Fremdionen (vor allem das Uran selbst, sowie Eisenverunreinigungen) stören die Farbreaktion und müssen vorher mit Hilfe der Austauschchromatographie abgetrennt werden. — *Arbeitsweise.* Man löst 1 g der Uranprobe in konz. Salzsäure (gegebenenfalls unter Zugabe von Salpetersäure), versetzt die Lösung mit 5 ml konz. Schwefelsäure, verdampft zur Trockne, läßt abkühlen, löst den Eindampfrückstand in 25 ml 0,5%iger Schwefelsäure, gibt 1 g Ammoniumthiocyanat zu (zur Komplexbildung des Eisens) und filtriert die nun erhaltene Lösung mit einer Fließgeschwindigkeit von etwa 5 ml/min durch eine Austauschersäule (Länge 25 cm; ∅ 2,5 cm), die mit Dowex 1-X8 (SO_4-Form, 50—100 mesh) bepackt ist und wie unten angegeben vorbereitet wird. Mit dest. Wasser wird sorgfältig nachgewaschen. Man löst die Seltenen Erden bei gleicher Fließgeschwindigkeit mit 350 ml 0,5%iger Schwefelsäure vom Harz, füllt das Eluat im 500 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf, versetzt einen aliquoten Teil (mit 100—200 μg Seltenen Erden) der erhaltenen Probelösung mit 5,00 ml 0,15%iger wäßriger Arsenazolösung und etwa 5 ml Boratpufferlösung (100 g Borsäure werden in 4 l dest. Wasser gelöst, die Lösung mit 25%iger Natronlauge auf p_H 7 eingestellt), stellt auf p_H 7,0 ± 0,1 ein, verdünnt mit Wasser auf 50 ml und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 570 mμ (Spaltbreite 0,05 mm) unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im angegebenen Konzentrationsbereich folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit

den erwarteten Werten. — *Vorbereitung der Austauschersäule.* Das Harz wird zunächst eisenfrei gewaschen. Dazu werden 300—400 ml einer wäßrigen Aufschlämmung von Dowex 1-X8 (Cl-Form, 50—100 mesh) mit etwas Hydroxylammoniumchlorid und einem Überschuß an 1,10-Phenanthrolin behandelt und mit Natronlauge auf p_H 4—5 eingestellt. Nachdem das Harz in eine ausreichend große Säule eingeschlämmt worden ist, wird die komplexe, rotgefärbte Eisen(II)-phenanthrolinverbindung mit 0,001 m Natriumsulfatlösung herausgewaschen. Mit dest. Wasser wird nachgespült, um das überschüssige Natriumsulfat zu entfernen. Das erhaltene, eisenfreie Harz wird nun bis zu einer Höhe von etwa 25 cm in die Austauschersäule eingebracht, danach mit 3—4 Säulenfüllungen 10%iger Schwefelsäure und abschließend mit 2—3 Säulenfüllungen 0,5%iger Schwefelsäure gewaschen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1792—1795 (1958). State College, Ames, Iowa (USA).

K. Machner

Zur volumetrischen Thoriumbestimmung in Uranlegierungen mit Wolfram oder Titan (im Bereich 0,1—3% Th) fällen H. H. Willard, A. W. Mosen und R. D. Gardner[1] das Element als Fluorid mit Lanthan als Träger, verglühen zum Oxyd, lösen in Salpetersäure und rauchen mit Perchlorsäure ab. Die Lösung wird auf p_H 2 eingestellt und mit ÄDTA gegen Eriochromcyanin RC titriert. — *Vorschrift. a) Titanhaltige Legierungen.* Die Probe mit etwa 10 mg Th wird in konz. Salzsäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd in der Wärme gelöst, auf 25 ml verdünnt, mit 5 ml Lanthannitratlösung (2 mg La/ml) versetzt und der p_H-Wert auf 2—3 eingestellt (Glaselektrode). Die klare Lösung wird in einen Polyäthylenbecher übergespült, mit etwas Filterschleim und unter Rühren mit genau 5 ml 48%iger Flußsäure sowie 20 ml 10%iger Ammoniumfluoridlösung versetzt. Man läßt mindestens 2 Std (am besten über Nacht) bei Raumtemperatur stehen und filtriert (Filterschleim). Den Niederschlag wäscht man zur Entfernung des Urans gründlich mit Flußsäure (1 : 20) und verglüht anschließend im Platintiegel bei 800° C. Die Oxyde werden in 15—20 ml Salpetersäure wieder gelöst und mit 1 ml Perchlorsäure abgeraucht. Der Rückstand wird in 20—25 ml Wasser aufgenommen, auf den p_H-Wert 2,0 gebracht, mit 2 Tr. Indicatorlösung (1 mg/ml) versetzt und mit 0,025 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rotpurpur nach Lachsfarben titriert. Alizarin, Carminsäure, Chromazurol, Murexid und Purpurinsulfonat sind in Gegenwart von Lanthan als Indicator nicht geeignet. — *b) Wolframhaltige Legierungen.* Man löst die Probe in einer bekannten Menge konz. Salzsäure und 5 ml Wasserstoffperoxydlösung. Zur Vermeidung der Ausscheidung von Wolframsäure überführt man die Substanz sofort in ein Polyäthylengefäß und gibt die Flußsäure zu. Vor Zugabe des Ammoniumfluorids muß der p_H-Wert 2—3 sein (die dazu nötige ungefähre Menge Ammoniak wird in einem Vorversuch ermittelt). Danach fügt man 5 ml Lanthanlösung zu und verfährt wie zuvor. Salpeter- oder Schwefelsäure haben auf die Fällung des Thoriums als Fluorid keinen Einfluß. Das Volumen der Lösung ist von der Löslichkeit des grüngelben Uranylammoniumfluorids abhängig. Mitgerissenes Titan stört die ÄDTA-Titration nicht, Wolfram dagegen stört. In 161 Bestimmungen von Testlösungen wurden im Durchschnitt 99,4% des Thoriums wiedergefunden. Die Erfassungsgrenze dieser Methode für Thorium (3 mg Th) ist lediglich durch die Genauigkeit der Titration gegeben und läßt sich durch geeignete Maßnahmen (photometrische Endpunktsbestimmung u. a.) wesentlich herabsetzen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1614—1616 (1958). Univ. Los Alamos, Calif. (USA).

E. Bankmann

Zur Bestimmung von Molybdän in Uran, Molybdän-Uran- und Molybdän-Niob-Gemischen verwendet C. O. Granger[1] die Extinktion des Molybdänkomplexes mit *Toluol-3,4-dithiol* im einphasigen System n-Butanol-Salzsäure (ohne vorherige

Extraktion). Die Methode ist schnell und genau. Die Extinktion bleibt 24 Std lang unverändert. Die Salzsäurekonzentration ist nicht sonderlich kritisch. Der Temperatureinfluß ist merklich, kann aber leicht eliminiert werden. Durch Absolutphotometrie (gegen Blindlösung oder Wasser) können Molybdänspuren in Uran bis herab zu 1 ppm mit guter Reproduzierbarkeit bestimmt werden. Die Methode wird durch andere Elemente kaum beeinträchtigt; Wolfram kann stören. Untersucht sind ferner Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn, Ti, V und Zn. Das Verfahren ist auch zur Molybdänbestimmung in anderem Material außer Uran und Niob geeignet. — *Ausführung.* Bei Proben mit weniger als 5% Molybdän wählt man die Einwaage so, daß nach dem Lösen ein 10 ml-Anteil bis zu 30 μg bzw. genau 100—110 μg Mo enthält; Urangehalte bis 1 g bzw. 0,5 g je 10 ml-Anteil sind tragbar. Man übergießt die Probe mit 25%iger Salzsäure und fügt nach beendeter Reaktion tropfenweise Perhydrol zu, bis die Lösung klar geworden ist. Man dampft ohne Kochen zur Trockne. Den grünen oder blauen Rückstand löst man unter Erwärmen in 10 ml 25%iger Salzsäure (v/v), filtriert, wäscht mit 50 ml 5%iger Salzsäure nach und füllt auf. Zum Lösen von Legierungen mit Mo-Gehalten $> 5\%$ verwendet man konz. Salzsäure. Sollte sich der Abdampfrückstand nicht völlig lösen, dampft man erneut zur Trockne, löst mit kochendem Wasser das Uranylchlorid heraus, fügt für je 2 g Legierung 5 g Natriumcarbonat zu und erwärmt. Ein manchmal noch verbleibender Rückstand enthält nur unbedeutende Mengen an Molybdän. — Den 10 ml-Anteil bringt man in ein 50 ml-Meßkölbchen und versetzt mit 20 ml konz. Salzsäure (D 1,18), 15 ml n-Butanol und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 4 ml Dithiolreagens (man öffnet 1 Ampulle mit 1 g Toluol-3,4-dithiol in 500 ml 1%iger Natronlauge und rührt bis zur Auflösung des Inhalts; nach Zusatz von 7 ml 76%iger Thioglykolsäure wird die Reagenslösung in luftdicht verschlossenen Gefäßen im Eisschrank aufbewahrt). Nach dem Mischen hält man 30 min genau bei 20° C und füllt mit n-Butanol zur Marke auf. Man mißt in 4 cm-Küvetten bei 680 mμ (Unicam) gegen Wasser oder gegen eine Standardmolybdänlösung mit 100 μg Mo/50 ml (1,5003 g MoO_3 in 2 n Ammoniak lösen und verdünnen auf 10 μg Mo/ml), die gleichzeitig in derselben Weise behandelt wird (differentielle Photometrie). Die Standardabweichung bei Doppelbestimmungen und unter Verwendung von je 2 Standardlösungen von 100 und 110 μg Mo ist mit $\pm$ 0,16% angegeben. Das Beersche Gesetz gilt hier von 0—120 μg Mo/50 ml. — *Nioblegierungen* mit Mo-Gehalten bis 10% werden in einer Mischung aus Flußsäure und Salpetersäure gelöst und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und die Schmelze in 50%iger Citronensäurelösung gelöst. Die Bestimmung erfolgt in einem aliquoten Anteil nach der beschriebenen differentiellen Methode. Die Ergebnisse bei synthetischen Mischungen sind den mit Uranlegierungen erhaltenen gleichwertig.

[1] Analyst **83**, 609—615 (1958). U.K.A.E.A., Culcheth bei Warrington (England).
E. Bankmann

Die titrimetrische Analyse von Weißmetall (Zinn, Blei, Kupfer, Antimon) mit Äthylendiamintetraessigsäure-Lösungen unter Verwendung von Xylenolorange als Indicator gelingt nach Methoden von L. J. Ottendorfer[1]. Man bestimmt zunächst die Summe von *Zinn* und *Blei* nach J. Kinnunen und B. Wennerstrand[2] bei Maskierung des Kupfers durch Thioharnstoff durch Rücktitration eines ÄDTE-Überschusses mit Thoriumnitratlösung bei p_H 2,5—3,5 unter Verwendung von Xylenolorange als Indicator[3]. Nach Zusatz von Fluorionen kann dann die freigesetzte, dem Zinn äquivalente ÄDTE-Menge[2] mit Bleinitratlösung titriert werden. In einem zweiten aliquoten Teil der Probelösung wird die Summe *Zinn*, *Blei* und *Kupfer* wie oben ohne Thioharnstoffzusatz titriert. Der

Gehalt an *Antimon* läßt sich in einem anderen Teil der Probe bromatometrisch ermitteln.

[1] Chemist-Analyst **47**, 96, 101 (1958). Techn. Univ., Wien (Österreich). — [2] Chemist-Analyst **46**, 34, 92 (1957); vgl. diese Z. **161**, 302 (1958). — [3] Körbl, J., u. R. Přibil: Chemist-Analyst **45**, 102 (1956); **46**, 28 (1957); vgl. diese Z. **158**, 210 (1957). Klaus Brodersen

Zur photometrischen Bestimmung von Kupfer in Titan, Zirkonium und deren Legierungen empfehlen D. F. Wood und R. T. Clark[1] für den Bereich von 0,005—3% Kupfer die Farbreaktion mit Biscyclohexanonoxalyldihydrazon (a), während für Kupfergehalte von 0,0005—0,01% die Diäthyldithiocarbaminatmethode (b) geeignet ist. — *Arbeitsweise. a) 0,005—3% Kupfer.* 0,5 g (0,005 bis 0,32%) bzw. 0,1 g (0,32—3,2%) Probe werden in 15 ml Salzsäure (2 + 1) und 1 ml Borfluorwasserstoffsäure (in 280 ml Flußsäure trägt man bei 10° C portionsweise 130 g Borsäure ein und bewahrt in einer Polyäthylenflasche auf) unter gelindem Erwärmen gelöst, mit einigen Tropfen Salpetersäure (D 1,42) oxydiert und 2—3 min gekocht. Man füllt in einen 50 ml- (0,005—0,32%) bzw. 100 ml-Meßkolben (0,32 bis 3,2%) auf und entnimmt 5 ml (bei Anwesenheit von mehr als 1,25 mg Vanadium nur 2 ml) der Auffüllung in einen 50 ml-Meßkolben, gibt 8,0 ml 20%ige Ammoniumcitratlösung sowie 1 Tr. 0,05%ige Neutralrotlösung zu und versetzt aus einer Bürette mit 1 ml 10%iger Natronlauge mehr, als zum Farbumschlag von Rot nach Gelb erforderlich ist. Nach Zugabe von 5 ml Pufferlösung (400 ml Borsäurelösung [15,46 g/500 ml] werden mit 60 ml 2%iger Natronlauge vermischt) sowie 1 ml Biscyclohexanonoxalyldihydrazonlösung (0,5%ig in 50 vol-%igem Äthanol) wird zur Marke aufgefüllt und bei 20° C und 595 mμ in 4 cm-Küvetten photometriert. Die Ermittlung des Kupfergehaltes erfolgt unter Berücksichtigung des Reagentienblindwertes an Hand einer mit Standardkupferlösungen (ohne Titan bzw. Zirkonium) aufgestellten Eichkurve. — Nach den Beleganalysen beträgt bei einem Kupfergehalt von 0,02% die durchschnittliche Abweichung ± 0,0002%. 20% Mangan oder Zinn, 10% Aluminium, 5% Chrom, Eisen, Nickel oder Molybdän stören nicht. — *b) 0,0005—0,01% Kupfer.* 0,5 g Probe werden unter gelindem Erwärmen in 25 ml Schwefelsäure (1 + 4) sowie 0,5 ml Borfluorwasserstoffsäure (siehe oben) gelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert. Man versetzt mit 5 ml 60%iger Citronensäurelösung sowie 5 ml 0,75%iger ÄDTA-Lösung und neutralisiert mit Ammoniak (D 0,940) gegen Lackmuspapier. Nach dem Abkühlen gibt man noch 2 ml Ammoniak sowie 10 ml 0,1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung zu und schüttelt in einem Scheidetrichter 3mal mit je 10 ml Chloroform aus. Die vereinigten Extrakte, die bei Anwesenheit von mehr als 0,25% Mangan vorher noch 10 min mit 50 ml Ammoniak (1 + 10) gewaschen werden, füllt man in einem 50 ml-Meßkolben unter Zusatz von etwa 1 g wasserfreiem Natriumsulfat mit Chloroform auf und photometriert bei 20° C und 440 mμ in 4 cm-Küvetten. — Die Abweichung beträgt bei Kupfergehalten von 0,0020—0.0057% im Mittel ± 0,0001%. 20% Zinn oder Molybdän, 10% Aluminium, 5% Magnesium, Chrom oder Vanadium stören nicht. Störender Einfluß von Eisen und Nickel wird durch ÄDTA ausgeschaltet.

[1] Analyst **83**, 509—516 (1958). Metals Div., Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). H. Garschagen

Kobaltspuren in Zirkonium- und Titanmetall bestimmen A. Mizuike und S. Hirano[1] auf folgende Art: Die 1,0 n schwefelsaure Lösung von 1 g Metall (100 ml) wird mit 2 ml Quecksilber als Kathode und einer Platinspirale als Anode 3 Std elektrolysiert (2 A, 7,5 V, Stromdichte 0,5 A/cm²). Dann wird das Quecksilber abgelassen und im Stickstoffstrom bei 350° C destilliert. Im Rückstand wird

das Kobalt photometrisch mit Nitroso-R-Salz bestimmt. Die Kobaltabscheidung nimmt mit der Zeit exponentiell ab und ist unter den genannten Bedingungen praktisch vollständig. 0,1—5 ppm Co sind mit einer Genauigkeit von 0,1 ppm bestimmbar.

[1] Jap. Analyst **7**, 545—548 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo (Japan). E. Bankmann

Die photometrische Schnellbestimmung von Spuren Eisen in Reinstwismut kann nach J. H. High und P. J. Placito[1] durch direkte Messung als Eisen(III)-chlorid in salzsaurer Lösung bei 390 mμ erfolgen. — *Arbeitsweise.* Etwa 10 g Probe werden in 35 ml konz. Salpetersäure gelöst, einige Minuten zum Sieden erhitzt, abgekühlt und auf 100 ml aufgefüllt, wobei die Oxysalze des Wismuts ausfallen. Ein aliquoter Teil, der 0,7—1,5 g der Probe enthalten soll, wird in einem Becherglas zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 5—10 ml konstant siedender Salzsäure aufgekocht und in einem 25 ml-Meßkolben mit der gleichen Säure zur Marke aufgefüllt. Die Absorptionsmessung erfolgt bei 390 mμ in 1 cm-Küvetten gegen einen entsprechend behandelten Blindwert. Das Beersche Gesetz gilt bis zu 500 μg/25 ml Endlösung. Die Ermittlung des Eisengehaltes erfolgt nach der Gleichung: Extinktion $\times$ 559 = μg Eisen/25 ml, die gelegentlich mit einer Standardeisenlösung zu überprüfen ist. Die max. Abweichung von der Geraden liegt bei Gehalten von über 10 μg bei $\pm$ 2,5%, bei Gehalten von 4—10 μg bei $\pm$ 10% und bei Gehalten unter 4 μg bei $\pm$ 25%. Doppelbestimmungen stimmen auf $\pm$ 1% überein. Zugesetzte Eisenmengen von 10—500 μg werden auf 1—3 μg genau wiedergefunden.

[1] Analyst **83**, 522—525 (1958). Hawker Siddeley Nuclear Powert Co. Ltd., Sutton Laune, Langley, Bucks. (England). H. Garschagen

Zur Bestimmung von ThO_2 in thoriumhaltigem Wolframdraht gibt D. H. Wilkins[1] ein komplexometrisches Verfahren an, das sich schneller als die bisher übliche Abtrennung des Wolframs vom Thorium im Sauerstoff-Chlorwasserstoffstrom bei 800° C durchführen läßt. Da hohe Wolframgehalte die Reaktion zwischen ÄDTA und Thorium stören, wird dieses zunächst mehrfach mit Natronlauge gefällt. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g Probegut wird in einer Platinschale in 15 ml 48%iger Flußsäure und 3 ml konz. Salpetersäure gelöst, dann werden 6 ml Schwefelsäure (1 + 1) zugefügt und man erhitzt zum Rauchen. Lösung und Rückstand werden in ein Becherglas übergeführt, auf 30 ml verdünnt und mit 50%iger Kalilauge auf p_H 10—14 gebracht. Man zentrifugiert in einem 50 ml-Zentrifugenglas, verwirft die überstehende Flüssigkeit, löst den Rückstand in 4—5 ml konz. Salzsäure, verdünnt mit 15—20 ml Wasser, macht wieder alkalisch und verdünnt auf 45 ml. Man zentrifugiert erneut und wiederholt Lösen und Fällen in gleicher Weise noch 2 mal. Zum Schluß wird der Niederschlag in 3—4 ml konz. Salzsäure gelöst, in einem Becherglas mit einem Überschuß an 0,01 m ÄDTA-Lösung und mit 10 ml Acetatpuffer (je 0,5 m Natriumacetatlösung und Essigsäure) versetzt und mit Kalilauge auf p_H 4—5 gebracht. Man fügt 4—5 Tr. PAN-Indicator hinzu und titriert den Überschuß an ÄDTA mit einer 0,01 m Standardkupferlösung zurück.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 440—441 (1958). General Electric Co., New York (USA). S. Eckhard

Die spektrochemische Analyse von Wolfram-Hartmetallen behandeln H. Hamaguchi, R. Kuroda und R. Negishi[1]. Bei der Anregung im Wechselstrombogen von 220 V und 7 Amp. und Aufnahmen mit einem Littrow-Quarzspektrographen stellen sie fest, daß Zugabe von Graphitpulver die Intensität des Wolframspektrums stark herabsetzt. Gleichzeitig zeigt sich die Bildung von hochsiedendem Wolframmetall und Wolframcarbid, was auch durch Röntgenstrukturanalyse der Rückstände

bestätigt wurde. Außerdem vermindert Zugabe von Graphit die Intensität der Linien von Verunreinigungen. Bei Versuchen, mit Hilfe von Trägersubstanzen, wie Salzen von Na, Ge, Ba, Tl usw. die Verringerung der Nachweisempfindlichkeit zu beheben, erwies sich $BaCl_2$ als am wirksamsten. Beifügung von 5% $BaCl_2$ und 5mal soviel Graphitpulver wie Probemenge ergab optimale Empfindlichkeit für den Nachweis der Verunreinigungen.

[1] Jap. Analyst **7**, 415—419 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo und Ind. Res. Inst. Kanagawa (Japan). J. VAN CALKER

Eisen, Stahl. *Die Vorteile übergroßer Spektralgeräte und die Anwendung bei der Untersuchung von Eisen und Stahl* diskutieren G. GRAUE, S. ECKHARD und R. MAROTZ[1] in einer ausführlichen Arbeit. Als übergroße Spektrographen werden Gitterspektrographen mit sehr großer Dispersion und hohem Auflösungsvermögen bezeichnet. Für die vollkommene Aufklärung linienreicher Spektren und besonders für die quantitative Auswertung ist ein sehr hohes Auflösungsvermögen erforderlich, das nur in den höheren Spektrenordnungen von Gittergeräten zu erreichen ist. Es wird sehr eingehend ein 3,4 m Gitterspektrograph in Ebert-Aufstellung beschrieben, bei dem sich durch das Prinzip der gekreuzten Dispersion die einzelnen Ordnungen echt voneinander trennen lassen. Die Vorteile großer Spektrographen für die *Spurensuche und -Bestimmung in Stählen* werden am Beispiel der *Aluminium-*, der *Phosphor-* und der *Borbestimmung* näher erläutert. Weiterhin wird auf die *Reinheitsprüfung von Uran* hingewiesen. Die Geräte sind besonders für die Lösung von Sonderaufgaben geeignet, wegen des apparativen und zeitlichen Aufwandes weniger für einfache Betriebsanalysen. Wegen der vielen Einzelheiten und Abbildungen muß zur genauen Orientierung auf das Original verwiesen werden.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 619—626 (1958). Phoenix-Rheinrohr AG, Duisburg-Ruhrort u. Max-Planck-Institut f. Eisenforsch., Düsseldorf. H. SPECKER

F. MARION[1] gibt eine *Methode zur Bestimmung von metallischem Eisen, freiem und gebundenem Kohlenstoff in Gußeisen* an, die auf der Feststellung des Verf. beruht, daß sich in einem Wasserstoff-Wasserdampfgemisch im Temperaturbereich von 500 bis 600° C aus dem Zementit Kohlenwasserstoffe bilden, während der Graphit nicht angegriffen wird. In Anwesenheit von metallischem Eisen geht zwischen 600 und 700° C und bei einem Wasserdampfgehalt von 10% im Gasgemisch die gleiche Reaktion vor sich, ohne daß das Eisen zementiert wird. — *Ausführung.* In einer ersten Probe wird durch Verbrennung der Gesamtkohlenstoff bestimmt. Eine zweite Probe läßt man bei 650—700° C im Wasserstoff-Wasserdampfstrom reagieren, bis aller Zementit zersetzt ist. Das dauert je nach Art des Gußeisens 0,5—4 Std. Der verbleibende Graphit wird dann ebenfalls durch Verbrennung bestimmt. Aus der Differenz mit dem Gesamtkohlenstoff ergibt sich der gebundene Kohlenstoff. In einer dritten Probe wird das Gesamteisen bestimmt. Man errechnet aus dem gebundenen Kohlenstoff gemäß der Formel Fe_3C das gebundene Eisen. Die Differenz gegen das Gesamteisen ergibt das metallische Eisen in der Probe.

Nach dem gleichen Prinzip gibt F. MARION[2] eine *Apparatur zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs* an. Die Umsetzung des Probegutes mit dem heißen Wasserstoff-Wasserdampfgemisch findet in einem geschlossenen System statt. Die bei der Reaktion gebildeten Kohlenwasserstoffe werden bei 930—950° C an Kupferoxyd verbrannt, in Barytlauge aufgefangen und bestimmt. Es erübrigt sich in diesem Falle die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und die Differenzbildung, da so der gebundene Kohlenstoff direkt bestimmt wird.

[1] Bull. Soc. chim. France **1958**, 1181—1187. Fac. Sci. und École Nat. Sup. Mét. Ind. Mines, Nancy (Frankreich). — [2] Bull. Soc. chim. France **1958**, 1187—1188.
S. ECKHARD

Zur photometrischen Bestimmung kleiner Mengen Magnesium (unter 0,2%) in Gußeisen empfehlen T. Ikegami, Ô. Kammori und T. Jitsumatsu[1] eine einfache Methode, die auf der Reaktion mit Xylidylblau beruht. Die Hauptmenge des Eisens und andere störende Metalle werden vorher an einer Quecksilberkathode elektrolytisch abgeschieden. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,1 g der Probe in einem Gemisch aus 5 ml Schwefelsäure (1 + 9) und 10 ml 15%iger Wasserstoffperoxydlösung, filtriert, elektrolysiert und verdampft das Elektrolysat auf einem Sandbad (300° C) zur Trockne. Der Eindampfrückstand wird in heißem Wasser gelöst und im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (5 ml) der erhaltenen Lösung wird mit 5 ml 0,015%iger alkoholischer Xylidylblaulösung und 0,5 ml 0,08 m Boratpufferlösung (3,05 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ auf 100 ml) versetzt und mit Wasser auf 25 ml verdünnt. Man läßt das Reaktionsgemisch bis zur vollen Farbentwicklung noch 20 min stehen und mißt dann die Extinktion der komplexen Farbverbindung bei 470 mμ. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Die Analysendauer beträgt etwa 85 min.

[1] Jap. Analyst **7**, 641—644 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Techn. Res. Inst., Yawata Iron and Steel Works (Japan). K. Machner

Zur Bestimmung von Silicium in reinstem Eisen mit einer Empfindlichkeit bis zu 0,0001% wird von H. G. Short und A. I. Williams[1] eine radiochemische Methode entwickelt, da das photometrische Verfahren (Silicomolybdatkomplex) oft zu hohe Werte liefert. — *Ausführung der radiochemischen Bestimmung.* (Si-Isotop 31 mit Halbwertszeit 2,65 Std.) 1 g der Probe wird 6 Std bei Faktor 10 (pile factor) bestrahlt. Danach wird die Probe in 15 ml Salzsäure, 3 ml Salpetersäure und 5 ml Si-Trägerlösung (5 mg Si/ml in Form von Na_2SiO_3) gelöst. Nach dem Abdampfen bis zur Trockne wird der Rückstand in 5 n Salzsäure gelöst und zentrifugiert. Die Lösung wird verworfen, das SiO_2 mit heißer 5 n Salzsäure gewaschen, bis die Eisenfarbe verschwindet. Dann wäscht man mit Wasser, verbrennt das Filter, schmelzt unter Zusatz von 40 mg Na_2WO_4 und 0,3 g Na_2CO_3 und löst die Schmelze anschließend in 10 ml heißem Wasser. Jetzt gibt man zur Lösung tropfenweise eine Lösung, die 10 mg Mn/ml (in Form von $MnSO_4$) enthält, und zentrifugiert. Der Niederschlag wird verworfen und die Lösung mit verd. Salpetersäure neutralisiert. Man fügt einen Überschuß von gesätt. $HgNO_3$-Lösung zu, zentrifugiert und verwirft den Niederschlag. Zur Lösung gibt man tropfenweise 1 ml einer Lösung mit 10 mg W/ml (Na_2WO_4), zentrifugiert und verwirft den Niederschlag. Danach wird der Überschuß an Hg mit Salzsäure gefällt, zentrifugiert und der Niederschlag verworfen. Die Lösung versetzt man mit 5 ml Salzsäure und dampft bis zur Trockne ab. Der Rückstand wird in 10 ml 5 n Salzsäure aufgenommen, zentrifugiert und die Lösung verworfen. Das SiO_2 wird gewaschen, auf ein Filter gebracht, mit Alkohol sowie Äther getrocknet und im Zeitabstand von 30 min mit dem Zähler ausgezählt. Die prozentuale Ausbeute wird durch Verbrennen des Filters und Auswägen von SiO_2 bestimmt. Eine vergleichende Untersuchung ergibt folgende Werte für Si in Prozenten: Radiochemisch (Photometrisch): 0,0019 (0,0019); 0,0091 (0,0094); 0,0044 (0,0049); 0,0015 (0,0020); 0,0049 (0,0044); 0,0002 (< 0,0005).

[1] Analyst **83**, 624—627 (1958). Nat. Physic. Lab., Teddington, Middlesex (England). O. Gautsch

Zur direkten polarographischen Bleibestimmung in Schneidstahl gibt K. Ota[1] als *Arbeitsvorschrift* an: 2,5 g Stahl werden in 30 ml Salzsäure (1:1) und 5 ml 10%iger Wasserstoffperoxydlösung unter Erwärmen gelöst, überschüssiges Wasserstoffperoxyd wird verkocht. Dann wird auf 50 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit Ammoniaklösung (1:2) bis zum Auftreten einer leichten Trübung versetzt, die mit Salzsäure wieder beseitigt wird. Nun werden 10 ml 20%ige Hydrazinhydro-

chloridlösung, 10 ml 50%ige Natriumformiatlösung und 3 ml 2%ige Stärkelösung zugegeben. Auf dem siedenden Wasserbad wird 5 min erhitzt, wieder abgekühlt und auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird polarographiert. Bis zu 0,4% Cu, 0,1% As, 0,05% Sn, 2% Cr, 0,1% Mo und die übrigen im Schneidstahl in der Regel enthaltenen Elemente sind ohne Einfluß auf das Analysenergebnis.

[1] Jap. Analyst **7**, 429—432 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toyota Motor Co., Ltd. (Japan). K. Cruse

I. A. P. Scott und R. J. Magee[1] haben eine *chromatographische Methode zur Trennung und Bestimmung von Niob und Tantal* ausgearbeitet. Von den untersuchten Alkoholen und Ketonen erwies sich eine Mischung aus 2,5 ml 4%iger Flußsäure und 50 ml Methylisobutylketon als bestes Lösungsmittel. In diesem Zweiphasengemisch wandert das Niob mit der Säurefront (R_f 0,60), das Tantal mit der Ketonfront (R_f 0,89). Nach 3 Std sind die beiden Fronten etwa 7 cm von einander entfernt. Als Sprühreagens dient 8-Hydroxychinolin. 20 μg der Metalle können noch ermittelt werden. — *Ausführung. Auflösung.* 1 g des Stahl löst man mit 100 ml eines Gemisches (1:1) aus 37%iger Salzsäure und 70%iger Salpetersäure, gibt 100 ml 71%ige Perchlorsäure hinzu, kocht 30 min am Rückflußkühler und versetzt nach dem Abkühlen mit 100 ml Wasser und 100 ml gesättigter schwefliger Säure. Nach 2stündigem Kochen filtriert man, wäscht den Rückstand mit 2%iger Salzsäure, glüht ihn 1 Std bei dunkler Rotglut, führt die Oxyde von Niob und Tantal mit 40%iger Flußsäure und einigen Tropfen konz. Salpetersäure in die Fluoride über und löst in 1 ml Flußsäure. — *Chromatographie.* Man bringt das Lösungsmittelgemisch (s. oben) mindestens 1 Std vor Beginn in das Chromatographiegefäß, trägt auf einem Whatmanpapier No. 1 von 16 cm Breite entlang einer 6 cm vom Anfang entfernten Linie 0,01 ml der Probelösung auf, faltet das Papier 2,5 cm von der Spitze entfernt und hängt es in das Lösungsmittelgemisch. Wenn die Säurefront etwa bis zu einer 10 cm-Marke gewandert ist, läßt man das Papier an der Luft trocknen, besprüht es dann mit 5 n Ammoniak und anschließend mit einer 5%igen Lösung von Oxin in Methanol-Chloroform-Wasser (48:48:4), trocknet 30 min bei 120° C, wäscht das überschüssige Oxin mit heißem Wasser heraus und trocknet wieder 1 Std. Während Tantal bereits mit bloßem Auge als gelber Fleck zu erkennen ist, erscheint das Nioboxinat erst im UV-Licht als leuchtendes Gelb. Durch Vergleich mit Flecken von Lösungen bekannten Gehalts kann eine annähernde Angabe über die vorliegenden Mengen gemacht werden. Zur exakten *quantitativen Bestimmung* löst man das Niob durch Schütteln des ausgeschnittenen Flecks mit 10 ml 2 n Salzsäure, stellt mit Ammoniak p_H 8,5 ein (Indicatorpapier) und extrahiert das Nioboxinat aus dieser Lösung durch dreimaliges Schütteln mit je 3 ml Chloroform. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 füllt man die vereinigten Extrakte in einem 10 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt die Extinktion bie 385 mμ. — Das Tantal löst man ebenso vom Papier, extrahiert dann bei p_H 10 und führt die spektrophotometrische Messung bei 390 mμ durch.

[1] Talanta (London) **1**, 329—333 (1958). Univ. Belfast (Nordirland). G. Denk

Für die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich geben S. Meyer und O. G. Koch[1] eine chemische Arbeitsweise an, und zwar zur Bestimmung von *Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd* und *Manganoxyd*. Verff. bedienen sich der spurenanalytischen Arbeitstechnik und zwar vornehmlich der Extraktionsverfahren. — *Arbeitsweise.* Eine Einwaage von etwa 400 μg der isolierten Oxydeinschlüsse wird im Mikroplatintiegel mit Perchlorsäure und Flußsäure abgeraucht, aus der Gewichtsdifferenz wird die *Kieselsäure* bestimmt. Der Rückstand wird mit einem Aufschlußgemisch von 3 Teilen Soda, 3 Teilen Pottasche (beide wasserfrei) und 4 Teilen Borax aufgeschmolzen. Die abgekühlte Schmelze wird mit 1—2 Tr. dest.

Wasser benetzt, mit einigen Tropfen 6 n Salzsäure und konz. Salzsäure gelöst, und in einem 50 ml- bis 100 ml-Schütteltrichter auf 30 ml gebracht. Die 6 n-salzsaure Lösung wird mit 2—3 Tr. Wasserstoffperoxyd zur Oxydation des Eisens 5 sec geschüttelt. Dann wird mit 15 ml Diäthyläther, der mit 6 n Salzsäure gesättigt worden ist, extrahiert. Der Vorgang wird mit 1 Tr. Wasserstoffperoxyd und 10 ml Äther wiederholt, bei größeren Eisenmengen wird noch ein drittes Mal mit 10 ml extrahiert. Aus der wäßrigen Phase werden Mangan und Aluminium bestimmt. Aus den vereinigten Ätherextrakten wird das *Eisen* mit dest. Wasser zurückgeschüttelt. Man fügt 1 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 1 ml 25%ige Natriumacetatpufferlösung zu und stellt auf p_H 3,5 ein. Dann schüttelt man, fügt 1 ml 0,5%ige o-Phenanthrolinlösung (mit 10% Methanol) zu, füllt auf 10 ml auf und mißt nach 10 min die Extinktion zwischen 480 und 520 mμ. — Die wäßrige Phase der Ätherextraktion wird in einer 50 ml-Quarzschale unter Zusatz von 2—3 Tr. konz. Salpetersäure vorsichtig zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit 3—5 Tr. konz. Salzsäure und tropfenweisem Zusatz von dest. Wasser gelöst, in einen 50 ml-Schütteltrichter überführt und auf 30 ml gebracht. 1 ml Ammoniumacetatpufferlösung (54,8 g NH_4-Acetat + 21,8 g Na-Acetat + 1,2 ml Eisessig im Liter) wird zugefügt und mit 6 n Ammoniak auf p_H 5 eingestellt. Mit 10 ml 1%iger Oxinlösung in Chloroform wird extrahiert, der p_H-Wert wird überprüft und die Extraktion mit 5 ml Oxinlösung zweimal wiederholt. Die vereinigten Chloroformphasen werden bei 395 mμ gegen Oxinlösung gemessen *(Aluminium)*. — Die wäßrige Lösung dieser Extraktion wird mit 6 n Ammoniak auf p_H 5,4 eingestellt und mit 2 ml einer 5%igen wäßrigen Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung gefällt. Man extrahiert mit 10 ml Chloroform und läßt nach Trennung der Phasen die organische Phase in einen 25 ml-Meßkolben ab. Der p_H-Wert wird erneut eingestellt, 1 ml Carbaminatlösung zugefügt und erneut mit 5 ml Chloroform extrahiert. Der Vorgang wird nochmals wiederholt, und schließlich der Meßkolben aufgefüllt. Die Extinktionsmessung erfolgt bei 500 mμ gegen Chloroform *(Mangan)*. — Der Analysengang muß auch eingehalten werden, wenn nur Aluminium oder Mangan bestimmt werden sollen, da Eisen und Silicium stören. Für die Analyse von 4 Einschlußproben werden 6—8 Std Zeit benötigt. Die Verff. weisen ausdrücklich darauf hin, daß eine Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Anwendung des Verfahrens die Beachtung der allgemeinen Arbeitsregeln der Spurenanalyse ist, wie diese verschiedentlich beschrieben worden sind[2].

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 744—755. Eisenwerk A. G., Neunkirchen (Saar). — [2] Sandell, E. B.: Colorimetrisc Determination of Traces of Metals. Intersci. Publ., New York, 1950. — Pohl, F. A.: diese Z. **139**, 241, 423 (1953); **141**, 81 (1954); **142**, 19 (1954). — Gorbach, G.: Mikrochemisches Praktikum. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1956. S. Eckhard

Für die *Schnellbestimmung der einzelnen Komponenten, die in den nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl* auftreten, haben T. Ikegami und Ô. Kammori[1] die photometrischen Bestimmungsverfahren herangezogen, die gewöhnlich für die Analyse von Si, Al, Mn, Ti und Cr in Eisen und Stahl benutzt werden. SiO_2 wird nach einem Molybdänblauverfahren, Al_2O_3 mit Aluminon und MnO als Permanganat bestimmt. Für TiO_2 wird die Pertitansäure photometriert, Cr_2O_3 wird mit Diphenylcarbazid und FeO mit Nitroso-R-Salz bestimmt. Die Verfahren sind an synthetischen Eichsubstanzen ausgearbeitet worden. Die dabei erreichten Analysengenauigkeiten sind deutlich besser als bei der Untersuchung der nichtmetallischen Einschlüsse in Stählen, die durch elektrolytische Isolierung von Stahlproben und eine Jodbehandlung der Rückstände erhalten werden.

[1] Jap. Analyst **7**, 636—640 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Yawata Iron Steel Works (Japan). S. Eckhard

Eine rasch ausführbare chelatometrische Methode zur Aluminium- und Eisenbestimmung in Ferrosilicium, Silicaten, Dinas, Dolomit, Magnesit und Basifrit beschreibt L. Brháček[1]. Das Verfahren nützt die bekannte Tatsache aus, daß man das Eisen(III)-ion bei p_H 2 komplexometrisch direkt mit Salicylsäure titrieren kann und in Acetatpuffer von p_H 5 die Summe von Eisen(III) und Aluminium durch potentiometrische Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit Eisen(III)-salz zu ermitteln ist. — *Ausführung. Aluminiumbestimmung in Ferrosilicium.* Man löst 0,5 g der Probe in 10 ml Salpetersäure (D 1,2) und 4 ml Fluorwasserstoffsäure (Zugabe in Tropfen). Nach völliger Auflösung fügt man 5 ml 70%ige Perchlorsäure zu, erwärmt zunächst im Sandbad (von maximal 250° C) bis zur Entwicklung weißer Dämpfe und verdampft dann zur Trockne. Den Rückstand löst man in 6 ml 35%iger Perchlorsäure, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml und erhitzt zum Sieden, bis die Lösung klar wird. Nach dem Auskühlen bringt man die Lösung in ein Elektrolysiergerät mit Hg-Kathode und scheidet den größten Teil des Eisens in 10—15 min bei 0,15 A/cm² elektrolytisch ab. Man bringt die Lösung in das Becherglas zurück und kocht mit etwa 0,5 g $Na_2B_4O_7$ kurz auf. Nach dem Abkühlen auf 40—50° C fügt man 3—5 ml 4%ige alkoholische Salicylsäurelösung zu, stumpft die Acidität mit Ammoniumacetatlösung auf p_H 2—2,5 ab, gibt 5 ml 3%ige H_2O_2-Lösung (zur Manganfällung) zu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Verschwinden der Violettfärbung. Falls der Titrationspunkt undeutlich sein sollte, setzt man noch etwas Ammoniumacetat zu; der p_H-Wert darf aber 2,5 nicht übersteigen. Der ÄDTA-Verbrauch gibt die Menge des noch in der Lösung befindlichen Eisens an. Nun fügt man eine abgemessene überschüssige ÄDTA-Menge zu, stumpft mit Ammoniumacetat (etwa 10 ml 50%iger Lösung) auf p_H 5 ab, kocht 2—3 min auf und titriert mit 0,05 m Eisen(III)-chloridlösung bei 70° C bis zum Auftreten der Rotfärbung. Die Differenz in dem Verbrauch an ÄDTA-Lösung entspricht dem Aluminium. — *Eisen- und Aluminiumbestimmung in Quarz, Dinas, Dolomit, Magnesit und Basifrit.* 0,5 g Quarz oder Dinas löst man in 5 ml Salpetersäure (D. 1,2) und 5 ml Fluorwasserstoffsäure, dampft zur Trockne ein und wiederholt beides nochmals. Den Rückstand löst man in 20 ml 35%iger Perchlorsäure, verdampft zur Trockne, löst in der Wärme in 10 ml 35%iger Perchlorsäure, verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ml, setzt 0,5 g Borax zu und kocht kurz auf. Etwa vorhandenes Unlösliches filtriert man ab, verascht, schließt es mit Kaliumhydrogensulfat auf, laugt mit verdünnter Perchlorsäure aus und fügt diese Lösung zur ursprünglichen. Von Magnesit, Dolomit und Basifrit löst man 1 g-Einwaagen in 25 ml konz. Salzsäure, engt ein, verdünnt auf etwa 100 ml, verfährt mit dem Unlöslichen wie vor angegeben, nur laugt man den Aufschluß mit verdünnter Salzsäure aus. In allen Fällen stumpft man mit 50%iger Ammoniumacetatlösung auf p_H 2,5 ab, fügt 3—5 ml 4%ige Salicylsäurelösung zu und verfährt zur Fe- und Al-Bestimmung wie oben. — Die chelatometrisch erhaltenen Werte stimmen gut mit den gravimetrisch gewonnenen überein.

[1] Chem. Listy **52**, 1820—1822 (1958) [Tschechisch]. Witkowitzer Eisenwerke, Ostrau (ČSR). H. Freytag

Ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Zirkonium in Ferrozirkon hat S. Wakamatsu[1] ausgearbeitet. Eine Zirkonium, Eisen und Kupfer enthaltende Lösung wird mit Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) versetzt, auf p_H 1,5 gebracht und mit Kupferron erhitzt, um Zirkonium zu maskieren und Eisen und Kupfer zu fällen. Zur Trennung von Eisen und Kupfer wird Eisen mit Äther extrahiert. Auch Titan und Zinn werden hierdurch abgetrennt. Die quantitative Bestimmung von Zirkonium erfolgt schließlich durch Zugabe eines ÄDTA-Überschusses bei p_H 3,0 und Rücktitration des unverbrauchten ÄDTA-Restes mit

einer Standardlösung von Kupfersulfat bei Verwendung von α-Pyridyl-β-azonaphthol als Indicator. Zeitbedarf 30 min. — *Arbeitsvorschrift.* 0,5 g der Probe werden in einem Gemisch von 50 ml Salzsäure (1 + 1), 2 g Ammoniumfluorid und 2 ml konz. Salpetersäure gelöst, dann werden 20 ml 60%iger Perchlorsäure zugegeben. Man engt ein, raucht 5 min zur Vertreibung des Fluors ab, überführt in einen 250 ml-Meßkolben und füllt auf. 20—25 ml dieser Lösung werden mit einem Überschuß von ÄDTA versetzt und mitAmmoniumacetat auf p_H 1,5 gebracht. Die weitere Bestimmung und Titration wird dann wie eingangs beschrieben ausgeführt.

[1] Jap. Analyst **7**, 578—581 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tōto Seikō Co., Japan. S. ECKHARD

Spektralanalyse von Permalloy und anderen binären Legierungen. Die üblichen spektralanalytischen Betriebsanalysen sind mit relativen Fehlern von 0,7—1,5% behaftet, wenn es sich um Bestimmungen des Grundmetalls im Bereich von 25 bis 80% handelt. Die Genauigkeit der Bestimmungen kann nach N. V. BUJANOV und N. P. KAMINSKAJA[1] erhöht werden, wenn man in Anlehnung an LUČENKO, BORSOVA und SOROKINA[1,2] sowie TOPALOV[3] die Tatsache ausnutzt, daß z. B. in Permalloy bei steigenden Nickelkonzentrationen (bis 80% und darüber) sich die Eisenkonzentration verringert, somit der Tangenswert der Schwärzungskurve auf 6,0—7,0 steigt. Im Falle einer gegebenen Legierung werden das Nickel mit der Linie 2821,29 Å (Vgl.-linie Fe 2788,11), das Mangan mit 2889,58 Å (Fe 2788,11), Molybdän mit 2638,76 Å (Fe 2518,10) und Silicium mit 2516,12 Å (Fe 2518,10) bestimmt. Die gefundenen Werte betragen z. B. 82,4% Ni, 3,65% Mo, 0,94% Mn, 0,39% Si, der Rest ist Eisen. Die entsprechenden Tangenswerte lauten 6,7 (Ni), 1,8 (Mo), 1,5 (Mn) und 1,1 (Si), wobei die Absolutfehler zu 0,5% bei Ni und 0,1% bei Mo bestimmt worden sind. — Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird weiter an den Bestimmungen von Ni (34—52%) Si und Mn; Ni (20—27%) Cr, Mn und Si; Ni (26—32%), Co (16—22%) Si und Mn in verschiedenen Legierungen gezeigt.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1086—1090 (1958) [Russisch]. Zentrales Forsch.-Inst. der schwarzen Metallurgie. — [2] LUČENKO, A. V., u. N. N. SOROKINA: Ž. techn. Fisiki **15**, 4, 283 (1945). — BORSOVA, A. V., u. N. N. SOROKINA: Zavodskaja Laborat. **14**, 9 (1948). — [3] TOPALOV, L. I.: Zavodskaja Laborat. **23**, 5 (1957). O. GAUTSCH

Zur Uran- und zur Kupferbestimmung im Brennmaterial für Homogenreaktoren (Uranylsulfatlösung) verwenden L. G. FARRAR, P. F. THOMASON und M. T. KELLEY[1] die Coulometrie bei konstantem Potential. Benutzt wird das Coulometer mit kapazitivem Integrator nach G. L. BOOMAN[2], auch die dort angegebene Elektrolysierzelle, geeicht wird mit Uran(VI)-lösungen bekannter Konzentration in 1 n Schwefelsäure. — *Arbeitsvorschrift.* Zunächst wird 1 n Schwefelsäure (5 ml) 15 min mit Stickstoff durchperlt, anschließend bei —0,30 V gegen die Silberchloridelektrode als Bezugselektrode bis zum Stromfluß von 0,05 mA elektrolysiert (Grundstrom bei der Uranreduktion von 5 mg bis zu 99,9%). Zu dieser Lösung wird die Probe zugefügt und zunächst 20 min mit einer gesättigten Lösung von α-Benzoinoxim in Chloroform extrahiert, die Chloroformphase verworfen und die wäßrige Phase mit Chloroform nachgewaschen. Mo^{VI} und Cr^{VI} werden auf diese Weise entfernt. Nach Behandeln mit Stickstoff (5 min) wird sodann bei 0 V bis zum Abfall der Stromstärke auf 0,05 mA reduziert, dann bei — 0,3 V die Uranreduktion wieder bis zur Stromstärke 0,05 mA ausgeführt. Dieses relativ schnelle Analysenverfahren ist bei Anwesenheit von Spaltprodukten anwendbar, wie sie bei einem Verbrauch des Brennstoffs bis zu 10% anfallen. Der mittlere Fehler liegt bei 1%. — Die Vorreduktion bei 0 V ist insbesondere zur Kupferreduktion erforderlich und dient gleichzeitig zur Kupferbestimmung, wenn andere bei 0 V reduzierbare Komponenten fehlen. Da

einige Spaltprodukte jedoch die Analyse stören würden, wird die Ausführung der Kupferbestimmung *vor* Inbetriebnahme des Reaktors empfohlen, zumal sich der Kupfergehalt bei Betrieb nur unwesentlich ändert. Der Fehler der Bestimmung liegt bei 1,2%. Kupfer wird zu 99,0, Uran zu 99,5% erfaßt. Antimon stört nur in Mengen über 10 μg/ml.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1511—1514 (1958). Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 213 (1957). K. Cruse

Ein Verfahren zur automatischen spektralphotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Uran, Thorium, Sulfat und Fluorid in Reaktorprodukten beschreiben O. Menis, D. L. Manning und R. G. Ball[1]. Die Messung erfolgt mit dem Warren-Spectracord in Verbindung mit einer 10 ml-Mikrobürette, die durch einen Synchronmotor mit einer konstanten Geschwindigkeit die Titrationslösung in die Titrationszelle gibt. Während des Titrationsvorganges wird die Absorptionsänderung bei der entsprechenden Wellenlänge kontinuierlich registriert. — *Fluorid.* Die 5—50 μg F enthaltende Lösung wird auf p_H 3,0 gebracht, mit 5 ml Chloracetatpuffer (30 g Monochloressigsäure in 700 ml Wasser, mit 20%iger Natronlauge auf p_H 3,0 eingestellt) und 2 ml 0,01%iger Alizarinrot S-Lösung als Indicator versetzt. Nachdem man mit Wasser auf 35 ml verdünnt hat, wird mit 0,0005 m Thoriumnitratlösung titriert. Die Absorption wird bei 520 mμ gemessen. 5—35 μg Fluorid werden mit einem Fehler von $\pm$ 1 μg erfaßt. — *Sulfat* wird durch eine Modifikation der Methode von J. S. Fritz und S. S. Yamamura[2] bestimmt. Die zu titrierende Lösung mit 6—50 μg Sulfat wird mit 20 ml Isoamylalkohol, 10 ml Methanol und 2 ml 0,01%iger Thoron-Indicatorlösung (1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure) versetzt, mit Wasser auf 35 ml aufgefüllt und bei 520 mμ mit 0,00125 m Ba-Perchloratlösung titriert. — *Uran(IV)* wird in 0,5 m schwefelsaurer Lösung mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung bei 340 mμ titriert. 12—240 μg Uran können mit einer Genauigkeit von 3% erfaßt werden. — *Thorium* wird durch Entfärbung des Thorium-Quercetinkomplexes bei Zusatz von ÄDTA-Lösung bestimmt[3]. Die Probe wird mit 1 ml 0,1%iger alkoholischer Quercetinlösung und 10 ml Äthanol versetzt, auf 35 ml verdünnt und mit verd. Perchlorsäure oder Sodalösung auf p_H 3 eingestellt. Nach 10 min beginnt man die Titration mit 0,001 m ÄDTA-Lösung und verfolgt die Entfärbung bei 422 mμ. Nach dieser Arbeitsweise lassen sich 2—60 μg Thorium mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1772——1776 (1958). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955); vgl. diese Z. **154**, 283 (1957). — [3] Menis, O., D. L. Manning und G. Goldstein: Analyt. Chemistry **29**, 1426 (1957); vgl. diese Z. **162**, 433 (1958). H. Zimmer

Die Analyse verbrauchter Brennelemente von Atomkernreaktoren führen C. E. Crouthamel, R. Heinrich und C. Gatrousis[1] mit Hilfe der *Papierchromatographie* und der *Scintillationsspektrometrie* aus. Für die Güte eines Brennelementes definieren die Verfasser 2 für die Reaktortechnik in USA übliche Begriffe: Prozent aller gespaltenen Atome = Zahl der Kernspaltungen · $100/A$ und Prozent aller verbrauchten Atome = [(Zahl der nichtspaltbaren Atome) + (Zahl der Kernspaltungen)] · $100/A$; (A = Zahl der Atome · $6{,}02 \cdot 10^{23}$). Bei hohen Werten der „Prozent aller gespaltenen Atome" hat sich die chemische Zusammensetzung des Brennelementes während des Gebrauchs im Reaktor merklich durch die stattgefundenen Kernreaktionen geändert. Man benötigt daher zur Auswertung der Analysenergebnisse der verbrauchten Brennelemente die beiden oben angegebenen Begriffe zusammen, um zu einer richtigen Beurteilung zu kommen. — Zur Bestimmung der „Prozent aller gespaltenen Atome" trennen die Verff. das als Spaltprodukt aus dem

Uran-235 gebildete Caesium als die Isotope Caesium-134 und Caesium-137 papierchromatographisch nach C. E. Crouthamel und E. Turk[2] von anderen Spaltprodukten ab, und bestimmen mit einem Scintillationsspektrometer die Energieverteilung der ausgesendeten Gammastrahlung. Das Gammaspektrum des Caesiumfleckes auf dem Papierchromatogramm zeigt charakteristische Änderungen in Abhängigkeit von den „Prozent aller gespaltenen Atome", so daß deren Bestimmung auf diesem Wege möglich ist. — Die Verff. diskutierten im Original ausführlich auch andere Methoden der Analyse von verbrauchten Brennelementen.

[1] Talanta (London) 1, 396—407 (1958). Arg. Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] Intern. Conf. Peacef. Uses Atom. Energ. Vol. 7, 27 (1956). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Kupferspuren im Reaktorgraphit benutzen K. Gorczyńska, D. Ciecierska und H. Walędziak[1] das colorimetrische Verfahren mit Diäthyldithiocarbaminat, das sie nochmal genau untersuchen. Die Graphitproben (4—30 g) werden in einem Quarzröhrenofen bei 800—900° C im Luft- oder Sauerstoffstrom verbrannt, die Asche wird unter Erwärmen mit Fluorwasserstoff-Perchlorsäuregemisch zerlegt und nach dem Abdampfen der Säuren in Wasser (mit wenig H_2SO_4 angesäuert) aufgelöst (den etwa ungelösten Rest beseitigt man durch Filtrieren durch eine Asbestschicht, nicht durch Papier). — Vor der eigentlichen Bestimmung muß man an jedem Tage die Eichgerade wieder aufstellen. Man benutzt dazu eine $CuSO_4$-Standardlösung (2 μg Cu/ml), von der gemessene Mengen in einem 25 ml-Meßkolben mit 2 ml 1%iger Gummi arabicumlösung, 2 ml Ammoniumcitratlösung [86,5 g Citronensäure + 83 ml Ammoniak (D 0,88) in 500 ml] und 1 ml 2,5%iger Dinatrium-ÄDTA-Lösung unter Durchmischen nach jedem Zusatz versetzt werden. Darauf bringt man mit Ammoniak auf p_H 9 (Universalindicatorpapier), fügt noch 1 ml wäßrige $MgSO_4$-Lösung (0,1% Mg) (zur Bindung des ÄDTA-Überschusses), 2,5 ml des Agens [0,5 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat in 500 ml Äthanol-Wassergemisch (1 + 4)] dazu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die Extinktion der Lösung wird in einer 5 cm-Küvette unter Verwendung des Filters S 47 im Pulfrich-Photometer festgestellt. Die Vergleichslösung enthält alle genannten Komponenten außer der Diäthyldithiocarbaminatlösung. Im Konzentrationsbereich 2—20 μg/25 ml ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Auf die Intensität der gebildeten Färbung ist die Zugabe von 1—5 ml des Agens ohne Einfluß. — Die Cu-Bestimmung in den Lösungen der Graphitasche erfolgt gleichartig. Bei den Analysen von Graphit mit 5—50 μg Cu/g Probe kann direkt gemessen werden, bei Gehalten von 0,5—5 μg Cu/g Probe gibt man Kupferstandardlösung zu und zieht die zugegebene Menge vom Resultat ab. Die Analysengenauigkeit beträgt $\pm$ 1,5%. Von allen Kationen, die die Farbreaktion stören könnten (Fe, Co, Ni, Sb, Cd und Bi), bleibt nur Bi mit ÄDTA unmaskiert; durch qualitative Spektralanalyse ist jedoch Bi in dem untersuchten Material nicht nachgewiesen worden. Fe, Co, Ni sowie ÄDTA bewirken auch in sehr großem Überschuß keine über die Fehlergrenzen der Methode hinausgehenden Störungen. Die Verluste an Cu, die während des Verbrennens, während des Zerlegens der Asche und während der etwaigen Filtration entstehen können, werden systematisch untersucht. Auch die hierdurch entstehenden Fehler fallen in die Genauigkeitsgrenzen der Methode.

[1] Chem. analit. (Warszawa) 2, 52—61 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allg. Chemie, Warschau (Polen). M. Hřivnáč

Die gaschromatographische Bestimmung von Verunreinigungen (Wasserstoff, Argon, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxyd) unter besonderer Berücksichtigung des Kühlgases eines Kernreaktors beschreiben D. G. Timms, H. J. Konrath und R. C. Chirnside[1]. Ergebnisse der Untersuchung von synthetischen

Mischungen (Wasserstoff 40, Sauerstoff 100, Stickstoff 400, Methan 180, Kohlenmonoxyd 1280 ppm (V/V)) zeigen für die gewählten Arbeitsbedingungen (Säulentemperatur 100° C, Säulenlänge 1,80 m, 0,65 cm äußerer Durchmesser, Strömungsgeschwindigkeit des Argons 30 ml/min, Katharometerstromstärke 300 mA, Probenvolumen 25 ml) die gute Eignung des Verfahrens. — Zur Trennung wird das Linde-Molekularsieb 5 A verwendet. Das Kohlendioxyd wird durch eine mit Ätznatronplätzchen (14—20 mesh, etwas feucht) gefüllte Säule (etwa 70 cm lang, äußerer Durchmesser 0,8 cm) vor dem Eintritt des Gasgemisches in die Trennsäule entfernt. Das Ende dieser Absorptionssäule ist mit einer Mischung aus 2 Volumteilen Magnesiumperchlorat (16—36 mesh) und 1 Teil Firebrick (16—36 mesh) gefüllt. Als Trägergas dient Wasserstoff oder Argon. Bei Verwendung des ersten können Sauerstoff + Argon nur als Summe bestimmt werden. Mit Argon als Trägergas gewinnt man nur einen Sauerstoffpeak. Bei kleinen Argongehalten wird diese Differenzmethode ungenau. In solchen Fällen kann nach der CO_2-Absorption in einer Säule mit Hilfe des Platinkatalysators „De-oxo" (Baker Platin Company) der Sauerstoff (und Kohlenmonoxyd) aus dem Gemisch entfernt werden, so daß mit Wasserstoff als Trägergas der Argongehalt direkt gemessen werden kann. — Einzelheiten über die Konstruktion des Katharometers, des Gaseinlaßventiles und die Heizung des Säulenraumes werden mitgeteilt. Unter den gewählten Bedingungen ist eine vollständige Analyse in ungefähr 8 min ausführbar.

[1] Analyst **83**, 600—609 (1958). General Electric Comp. Ltd., Wembley (England).
D. Jentzsch

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Literatur. K. Bodendorf, *Kurzes Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, auch zum Gebrauch für Mediziner*. Fünfte verbesserte Auflage. VII, 490 Seiten. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1958. Preis 34,50 DM.

In der 5. Auflage[1] hat das sehr zu empfehlende Lehrbuch durch weitere Ergänzungen des Inhaltes den neuen Ergebnissen der Forschung Rechnung getragen. Unter anderem ist der Abschnitt über die Radioaktivität bedeutend erweitert worden, insbesondere sind aber viele Arzneimittel, die sich in den letzten Jahren in der Therapie bewährt haben, neu aufgenommen worden.

[1] Besprechung der 4. Auflage vgl. diese Z. **144**, 313 (1955). A. Kurtenacker

M. Březina und P. Zuman, *Polarography in Medicine, Biochemistry, and Pharmacy*. Durchgesehene englische Ausgabe. Aus dem Tschechischen übersetzt von S. Wawzonek. XVIII, 862 Seiten mit 319 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Interscience Publishers, Inc., New York 1958. Preis $19,50.

Die vorliegende englische Ausgabe des Werkes von Březina und Zuman ist eine durchgesehene und erweiterte Übersetzung der zweiten tschechischen Auflage. Der Inhalt deckt sich im wesentlichen mit dem der deutschen Ausgabe, auf deren Besprechung hingewiesen sei[1]. Mit Rücksicht auf die zahlreichen in englischer Sprache abgefaßten Werke über die Theorie und Praxis der Polarographie ist auf die Übernahme des einleitenden Abschnittes über die Grundlagen der Polarographie aus der deutschen Ausgabe verzichtet worden. Drucktechnisch und in bezug auf die Ausstattung sind Verbesserungen gegenüber der deutschen Ausgabe festzustellen.

[1] Vgl. diese Z. **162**, 222 (1958). A. Kurtenacker

Über die moderne analytische Chemie im Dienste der Pharmazie und Medizin berichtet G. E. Foster[1]. Verf. bespricht die Entwicklung der Mikrochemie und Mikrobiologie und die Anwendung ihrer Methoden für Nachweis und Bestimmung

kleinster Mengen von *Hormonen* und *Vitaminen*, von *Alkaloiden* und herzwirksamen *Glykosiden*, sowie für die Ermittlung der Wirkungsweise der *Antibiotica*. Schließlich werden die verschiedenen chromatographischen Methoden besprochen und eine Zusammenstellung der im modernen Laboratorium gebrauchten physikalischen und physikochemischen Instrumente gegeben.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, Suppl., 9—23 (1958). K. Söllner

Zur Prüfung von Petroläther, Benzin und Weingeist auf Benzol verwendet L. Rosenthaler[1] die von E. Linke[2] vorgeschlagenen Farbreaktionen mit Formalin-Schwefelsäure (1 g + 50 g) und Perhydrol-Schwefelsäure (1 g + 50 g). Durchschüttelt man mit diesen Reagentien reine aliphatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Pentan Merck), so bleibt die Schwefelsäure farblos. Durchschüttelt man 0,5 g einer Benzol-Pentanmischung 1:1000 während 5 min kräftig mit Formaldehyd-Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäure erst rotbraun, dann schwarzbraun, mit einer Benzol-Pentanmischung 1:10000 hellbraun. Nimmt man Perhydrol-Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäure im ersten Fall graubraun, im zweiten Fall schwach grau. Für die Prüfung von Petroläther und Benzin verfährt man in derselben Weise unter Verwendung von je 5 g der Kohlenwasserstoffe. Zur Prüfung von Alkohol auf Benzol eignet sich die Formalin-Schwefelsäurereaktion nicht, da der Weingeist der Eidg. Alkoholverwaltung damit auch bei Abwesenheit von Benzol eine Farbreaktion gibt[3]. Mit Perhydrol-Schwefelsäure ist dies nicht der Fall. Versetzt man also 0,5 g einer Benzol-Weingeistmischung 1:1000 mit 5 g Perhydrol-Schwefelsäure, so erhält man eine schwarzbraune, mit einer Mischung 1:10000 eine hellgraue Flüssigkeit, deren Farbe nach einiger Zeit verschwindet. Die Reagensgläser sind für alle diese Prüfungen zuvor mit konz. Schwefelsäure auszuspülen.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 858—859 (1958). — [2] Arch. Pharmaz. Ber. dsch. pharmaz. Ges. **11**, 262 (1901). — [3] Rosenthaler, L.: Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 440 (1957); vgl. diese Z. **162**, 438 (1958). H. Garschagen

Zum raschen Nachweis sowie zur Differenzierung von Barbitursäurederivaten empfehlen W. G. Penprase und J. A. Biles[1] die Anwendung physikalischer Methoden (Mikroskopie und Röntgenstrahlenbeugung). Für den *Mikrokristallnachweis* wird die zu untersuchende Probe (Pulver, Tabletten, Kapseln) in verd. wäßriger Natronlauge gelöst. Die unlöslichen Begleitstoffe werden abfiltriert, das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert und anschließend mit Natriumhydrogencarbonat versetzt, bis die Lösung eben alkalisch reagiert. Man schüttelt die Lösung zur Extraktion der Barbitursäurederivate 3mal mit absolutem Äther, wäscht die vereinigten Extrakte sehr sorgfältig und verdampft das Lösungsmittel. Der kristalline Rückstand wird zur weiteren Reinigung aus verd. alkoholischer Lösung umkristallisiert. Kleine Mengen der erhaltenen Barbitursäurederivate läßt man nun aus wäßriger Lösung und aus konz. Ammoniak auskristallisieren. Außerdem wird noch das Kristallverhalten beim Schmelzen und Sublimieren beobachtet. Es kommt zur Ausbildung charakteristischer Kristallformen, die einen einwandfreien Nachweis der Barbitursäurederivate ermöglichen. Im Original sind die Mikrophotographien der nachstehend genannten Barbiturate enthalten: *Alphenal, Alurat, Amytal, Barbital, Butisol, Cyclopal, Delvinal, Dial, Evipal, Ipral, Mebaral, Neonal, Ortal, Pentobarbital, Pentothal, Pernoston, Phanodorm, Phenobarbital, Sandoptal* und *Seconal*. — Zur *Röntgenanalyse* werden die gereinigten Barbitursäurederivate in einem Achatmörser fein gemahlen (200 mesh) und anschließend in einem Röntgenspektrometer (Norelco, Typ Nr. 12012 der North American Phillips Co.), das mit einem Potentiometer als Anzeigeinstrument und einem rotierenden Probenhalter ausgerüstet ist, einer Strahlung bestimmter Wellenlänge ausgesetzt (Cu K-α-Strahlung, 1,53736 Å). Es

werden charakteristische Beugungsdiagramme erhalten, die beim Vergleich mit Standardproben einen zuverlässigen Nachweis der einzelnen Barbiturate ermöglichen.

Im Anschluß an die vorstehende Mitteilung haben W. G. Penprase und J. A. Biles[2] nunmehr ihre Untersuchungen auf die nachstehend genannten Verbindungen ausgedehnt: *Diphenylhydantoin* (5,5-Diphenylhydantoin), *Ethotoin* (3-Äthyl-5-phenylhydantoin), *Mesantoin* (3-Methyl-5-äthyl-5-phenylhydantoin), *Methsuximid* (N-Methyl-α,α-methylphenylsuccinimid), *Milontin* (Methylphenylsuccinimid), *Phenacemid* (Phenylacetylharnstoff), *Primidon* (5-Phenyl-5-äthylhexahydropyrimidin-4,6-dion), *Trimethadion* (3,5,5-Trimethyloxazolin-2,4-dion), *Medomin* [5-Äthyl-5-(1-cycloheptenyl)-barbitursäure], *Metharbital* (N-Methyl-5,5-diäthylbarbitursäure), *Talbutal* (5-Allyl-5-sec.-butylbarbitursäure), *Thiamylal* [5-Amyl-5-(1-methylbutyl)-thiobarbitursäure], *Acetylcarbromal* (N^1-acetyl-N-bromdiäthylacetylharnstoff), *Carbromal* (Bromdiäthylacetylharnstoff), Bromisovalum (2-Monobromisovalerylharnstoff), *Ectylharnstoff* (2-Äthylcrotonylharnstoff), *Glutethimid* (α-Äthyl-α-phenylglutarimid), *Meprobamat* (2-Methyl-2 n-propyl-1,3-propandioldicarbaminat), *Methyprylon* (3,3-Diäthyl-5-methyl-piperidin-2,4-dion) und *Valmid* (1-Äthinylcyclohexylcarbaminat). Nachdem die einzelnen Derivate aus der Probe (Tabletten, Kapseln oder Injektionslösungen) isoliert worden sind[1], wird ihre Kristallbildung nach dem Schmelzen und Sublimieren sowie nach der Rekristallisation aus 50—70%igem Alkohol und konz. Ammoniak verfolgt. Dabei kommt es zur Ausbildung charakteristischer, gut unterscheidbarer Kristallformen. Das Original zeigt zahlreiche Mikrophotographien der genannten Verbindungen und enthält nähere Einzelheiten über ihre Kristallbildung. Außerdem sind Röntgenbeugungsdiagramme für die einzelnen Verbindungen aufgenommen worden. Die daraus errechneten Gitterkonstanten können einer ausführlich angelegten Tabelle der Originalarbeit entnommen werden.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 585—591 (1956). Univ. Los Angeles, Calif. (USA). — [2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 523—528 (1958). Univ. Los Angeles, Calif. (USA). K. Machner

Über die quantitative anodische Chronopotentiometrie an einer Platinelektrode und über deren Anwendung zur Analyse von *Sulfa-Drogen* (Konzentration 10^{-2} bis 10^{-3} m), speziell zur Analyse auf *Sulfanilamid* und auf *n-Butylcarbamylsulfanilamid (Orinase)* berichten J. D. Voorhies und N. H. Furman[1]. Eingehend wird die Abhängigkeit der Quadratwurzel der Übergangszeit τ von der Konzentration, von der Temperatur und von der Stromdichte untersucht. Gemessen wird an einer 2 mm starken Platindrahtelektrode von 1,3 cm^2 Oberfläche gegen eine gesätt. Kalomelelektrode und mit einer Goldhilfsstromelektrode, bei Stromstärken von 50—900 μA. Die Platinelektrode wird 30 sec in Chromsäure gewaschen, abgespült und abgetrocknet. 1 min nach dem Eintauchen in die Lösung wird der Strom erst eingeschaltet. Als Grundlösung dient 1 m Überchlorsäurelösung. Bei $0{,}8—2{,}0 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen von Orinase wächst $\tau^{1/2}$ linear mit der Konzentration. Bis zu $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen können noch mit Eichkurven auf $\pm$ 1% genau analysiert werden. Für Sulfanilamid wird die Konzentration $6 \cdot 10^{-3}$ m als obere Grenze beobachtet. Hohe Stromstärken ziehen die Bildung eines rotbraunen Films an der Anode nach sich, der Ursache für die Abweichung von der Linearität ist. Der Temperaturkoeffizient von $\tau^{1/2}$ wird zu 2% erhalten und ist so gut reproduzierbar, daß entsprechende Korrekturen möglich sind. Die Analyse von *Sulfapyridin, Sulfadiazin, Sulfadimetin, Sulfathiazol* und *Sulfisoxazol* gelingt nur bei sehr geringen Konzentrationen bzw. Stromstärken. Der Mechanismus der Elektrodenreaktionen wird erörtert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1656—1659 (1958). Univ. Princeton, N. J. (USA). K. Cruse

Zur colorimetrischen Bestimmung von Rutin und Quercitrin benutzen J. Davídek und J. Fragner[1] Farbreaktionen mit Diazoniumsalzen einiger aromatischer Basen. Die *Diazoniumsalze der o-, m- und p-Aminobenzoesäure, der Sulfanilsäure*, von *o-, m- und p-Nitranilin* und *4-Methoxy-2-nitranilin* gestatten colorimetrische Bestimmungen von Rutin und Quercitrin, wenn die Substanzen zuvor chromatographisch getrennt werden. Die zur Diazotierung bestimmte Substanz wird in 10%iger Schwefelsäure aufgelöst und mit 0.2%iger Natriumnitritlösung versetzt. Dann gibt man Rutin oder Quercitrin zu und macht mit 10%iger Natronlauge alkalisch. Über die Farbreaktionen mit 21 diazotierten Substanzen wird berichtet, wovon aber nicht alle verwendet werden können. Für 8 Substanzen werden die optimalen Reaktionsbedingungen beschrieben. Die genaue Arbeitsvorschrift soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

[1] Nahrung **2**, 401—407 (1958). Forschungsinst. Lebensmitteltechn., Prag (ČSR).
B. Rossmann

Die Farbreaktion zwischen 4-Aminophenazon und Phenolen in Gegenwart von Kaliumhexacyanoferrat(III) benutzen C. A. Johnson und R. A. Savidge[1] zur *Bestimmung von Phenolverbindungen in pharmazeutischen Präparaten. — Arbeitsweise.* Bei Bildung eines in Chloroform löslichen Farbstoffes wird von der zu untersuchenden Lösung soviel in einen Scheidetrichter gegeben, daß ihre Menge etwa 0,2—0.4 mg Phenol entspricht. Dann gibt man 1 ml der 4-Aminophenazonlösung (0,5 g in 25 ml Wasser gelöst; die Lösung ist 2—3 Tage haltbar) zu und füllt mit verd. Ammoniakpufferlösung auf 50 ml auf. (Die Ammoniakpufferlösung wird erhalten aus 67,5 g Ammoniumchlorid in 570 ml konz. Ammoniak durch Verdünnen mit Wasser auf 1 l; durch Auffüllen von 2 ml dieser konz. Lösung auf 1 l mit Wasser erhält man die verd. Pufferlösung.) Darauf wird mit 1 ml frisch bereiteter Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung (2 g in 25 ml Wasser gelöst) gemischt, mit 25 ml Chloroform ausgeschüttelt, noch zweimal mit je 10 ml Chloroform nachgewaschen und in einen 50 ml-Meßkolben durch mit Chloroform angefeuchtete Watte filtriert. Nach Auffüllen mit Chloroform auf 50 ml wird mit Ilford-Filter Nr. 602 die optische Dichte gemessen. Bei der Bildung von in Chloroform unlöslichen Farbstoffen wird anfänglich genauso verfahren. Jedoch füllt man mit verd. Ammoniakpufferlösung nur auf 45 ml auf, mischt dann mit 1 ml der Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und verdünnt auf 50 ml mit der Pufferlösung. Nach Mischung mißt man die Extinktion mit Ilford-Filter Nr. 603 gegen die gleiche Lösung ohne Kaliumhexacyanoferrat-(III). — Für die Bestimmung der Phenole in Injektionslösungen verschiedenster Art, in Lösungen von Chloroxylenol, in Methylsalicylatsalben, in Jod-Methylsalicylatsalben, in Gurgelmitteln aus Kaliumchlorat und Phenol, in Zink-Campher-salben, in Carbolöl, in Stäubemitteln, in Jod-Phenollösungen und in Konservierungsmitteln werden die vorbereitenden Extraktionsmethoden angegeben.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, Suppl., 171—181 (1958). Boots Pure Drug Co., Ltd. (England).
B. Rossmann

Alkaloide. *Eine kombinierte infrarotspektrophotometrische und nichtwäßrige Titrationsmethode für die Bestimmung von Narcotin (Nc) neben Papaverin (Pv)* haben L. Kum-Tatt, R. A. Rockerbie und L. Levi[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise. Aufstellung der Eichkurve für Nc.* Man löst je 5, 10, 15, 20 und 25 mg (genau gewogen) Nc in analysenreinem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zu einem Volumen von je 10 ml und bestimmt die IR-Absorption (A) dieser Lösungen nach bekanntem Verfahren zwischen den Wellenlängen 1900 cm^{-1} und 1650 cm^{-1}. Die korrigierte Absorption $A_{corr} = A_{1760} - (A_{1900} + A_{1650})/2$ trägt man in das Koordinatensystem ein. — *Nc- und Pv-Bestimmung.* Man stellt Lösungen von 0,4—3,0 mg Nc/ml und 0,2 bis

0,8 mg Pv/ml in CCl_4 her, bestimmt deren IR-Absorption bei 1760 cm^{-1} und entnimmt den dieser Absorption ensprechenden Nc-Wert aus der Eichkurve. Dann verdünnt man aliquote Teile der Nc-Pv-Lösungen mit 20 ml Eisessig und titriert sie mit einer 0,05 n Lösung von Perchlorsäure (PCS) in Eisessig nach der von L. Levi u. Mitarb.[2] angegebenen Technik. Die Berechnung des Pv-Gehaltes W der Lösungen erfolgt nach der Gleichung: $W = (X - Y) \cdot M \cdot N$. [$X$ = Milliliter verbrauchte PCS, Y = Milliliter berechneter PCS-Verbrauch für das IR-spektrophotometrisch bestimmte Nc, M = Normalität der PCS, N = Molekulargewicht des PV (= 339,4).]

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, 621–624 (1958). Crime Detection Lab. Regina, Singapore, und Food a. Drug Labs., Ottawa (Canada). — [2] Levi, Oestreicher u. Farmilo: Bull. Narcotics **5**, 15 (1953). K. Söllner

Über Methoden zur Trennung der zahlreichen quaternären Curare-Alkaloide in Rinden und Wurzeln südamerikanischer Strychnos-Arten geben G. B. Marini-Bettòlo und G. C. Casinovi[1] einen ausführlichen Überblick mit 95 Literaturzitaten. Besondere Beachtung finden dabei die Entwicklungen der letzten Jahre. Die Bearbeitung der Strychnos-Alkaloide ist außerordentlich schwierig, weil beinahe jede einzelne Probe bei der Aufarbeitung ein gesondertes Problem darstellt. Wegen der komplizierten Zusammensetzung der natürlichen Alkaloidgemische ist es oft nicht mehr möglich, mit Hilfe chromatographischer Techniken allein eine erfolgreiche Auftrennung in die einzelnen Reinalkaloide zu erzielen. Zonenelektrophorese und Gegenstromverteilung sowie eine Kombination der verschiedenen Methoden bieten hier zahlreiche neue Möglichkeiten, die genannten Schwierigkeiten zu überwinden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 411–433 (1958). Istituto Superiore di Sanità, Rom (Italien). K. Machner

Für die colorimetrische Bestimmung von Morphin (Mp) in galenischen Präparaten haben C. A. Johnson und C. J. Lloyd[1] folgendes Verfahren ausgearbeitet: *Isolierung des Mp*: Man dampft 10 ml des Analysenmateriales, wie *Opiumtinktur oder campherhaltige Opiumtinktur (a)* auf dem Wasserbad im Vakuum zur Trockne ein, verreibt den Rückstand mit 1 ml verd. Ammoniak und fügt dieser Anreibung nach und nach so viel Aluminiumoxyd zu, bis ein trockenes Pulver entstanden ist. Dieses füllt man quantitativ in eine, mit einem Wattebausch verschlossene Extraktionsröhre von 40 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser und eluiert mit 50 ml Chloroform-Isobutanol 3:1 (C-I) mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1,5 ml/min. Dann reinigt man das Eluat durch Schütteln mit 10 ml Wasser, filtriert es nach dem Absetzen durch einen Wattebausch in ein Becherglas, schüttelt das Waschwasser mit 10 ml C-I aus, filtriert auch diese Ausschüttelung und wäscht den Wattebausch mit etwas C-I nach. Nach dem Abdampfen der C-I-Mischung auf dem Wasserbad in einem Luftstrom erwärmt man den Abdampfrückstand noch 5 min weiter und löst ihn dann in genau 5 ml 0,5 n Salzsäure unter leichtem Erwärmen auf. Die Mp-Lösung filtriert man durch ein Whatman Nr. 41-Filter in einen 50 ml-Meßkolben und wäscht mit Wasser bis zur Marke nach. — Soll *Opiate Linctus of Squill B. P. C. 1949 (b)* untersucht werden, so versetzt man 30 ml der Probe in einem Schütteltrichter mit 1 ml verd. Ammoniak, setzt nach gutem Mischen 30 ml C-I zu, schüttelt 2–3 min lang kräftig durch und bringt dann die organische Phase in einen zweiten, 10 ml Wasser enthaltenden Schütteltrichter. Diesen Vorgang wiederholt man noch 2 mal. Nach dem Durchschütteln filtriert man die abgetrennten C-I-Auszüge durch Watte, vereinigt sie und dampft das Lösungsmittel ab. Den Rückstand löst man in 5 ml 0,5 n Salzsäure und verfährt weiter wie bei a). — Liegt *Compound Camphorated Linctus of Opium B. P. C. 1949* vor, so versetzt man 50 ml der Probe mit 3 ml verd. Ammoniak und schüttelt 3 mal mit je 50 ml C-I aus. Aus den vereinigten Extrakten entfernt man das Mp durch Ausschütteln mit 10 ml, dann mit

5 ml 2%iger Schwefelsäure und isoliert dieses wieder aus der Säure durch Ausschütteln mit C-I nach Zusatz von Ammoniak wie bei b). — Von *Ammoniated Tincture of Opium B. P. C. 1949* dampft man 5 ml nach tropfenweisem Zusatz von 3 n Schwefelsäure bis zur lackmussauren Reaktion zur Trockne ein und verarbeitet den Rückstand wie bei a). — *Colorimetrische Ermittlung des Mp:* Man versetzt 10 ml der salzsauren Mp-Lösung in einem 25 ml-Meßkolben mit 2 ml einer 4,5%igen Lösung analysenreiner Jodsäure, mischt, fügt genau 2 min danach 10 ml Ammoniumhydrogencarbonat-Nickelchloridhexahydrat-Reagens (ANR, s. u.) zu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mischt. Nach 90 min langem Stehen bestimmt man in einem Spekker-Photometer in einer 1 cm-Küvette mit Filter Nr. 608 (670 mμ) die Extinktion gegen einen Blindansatz aus 5 ml 0,1 n Salzsäure und 10 ml ANR, auf 25 ml verdünnt. Zur Herstellung einer Eichkurve dienen analog behandelte Lösungen von Mp in 0,1 n Salzsäure bekannter Konzentration. — *ANR.* Man gibt zu 8 g trockenem Ammoniumhydrogencarbonat in einem 100 ml-Meßkolben 25 ml 4 m NH_4Cl-Lösung, 20 ml 1 n Ammoniak und 10 ml 1%ige Nickelchloridhexahydratlösung, verdünnt mit Wasser auf etwa 90 ml und füllt nach dem Auflösen des Ammoniumhydrogencarbonats durch starkes Umschütteln mit Wasser bis zur Marke auf (aus Stammlösungen frisch zu bereiten).

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, Suppl., 60—71 (1958). Boots Pure Drug Co. (England). K. Söllner

H. Erkut[1] hat in papierelektrophoretischen Versuchen nach der Methode von M. Macheboeuf und Mitarb.[2] festgestellt, daß sich *Morphin, Apomorphin, Codein, Cocain, Narcein, Papaverin, Brucin und Strychnin* am besten bei einem p_H-Wert von 8,2 (0,5%ige Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat) und bei Elektrolyse mit 3 mA (entspr. 240 V für einen Papierstreifen 6×24 cm, Whatman Nr. 1, bei 18° C) während 4 Std trennen lassen. Nur Apomorphin und Papaverin wandern unter diesen Bedingungen gleich schnell, alle übrigen Zonen liegen mindestens 12 mm getrennt. Die Zonen werden im trockenen Streifen (10 min bei 40° C) mit dem Wismutnitrat-Kaliumjodidreagens (mit Weinsäure!) nach R. Munier und M. Macheboeuf[3] gefärbt.

[1] Istanbul Univ. Fen Fak. Mec., Ser. C, **23**, 7—13 (1958). Univ. Istanbul (Türkei). — [2] Bull Soc. Chim. biol **34**, 1543 (1951). — [3] Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 1144 (1949); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952). K. Cruse

Zum Nachweis von Colchicin (Cn) eignen sich nach Untersuchungen von Ch. C. Fulton[1] folgende *Mikrokristallreaktionen*: I. Man gibt zu etwas Cn auf einem Objektträger 1 Tr. einer 5%igen Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure in verd. Schwefelsäure (1 + 1) und legt ein Deckglas auf. Innerhalb von 10 min bilden sich bräunliche, doppeltbrechende Nadeln und Rosetten. Bei höherer Cn-Konzentration entstehen zugespitzte Plättchen, die ebenfalls zu Rosetten zusammenwachsen. Löst man Cn in verd. Phosphorsäure (2 + 1) und gibt 1 Tr. 5%ige $HAuCl_4$-Lösung in sirupöser Phosphorsäure zu, so bilden sich die gleichen Kristallformen. — II. Wendet man eine Lösung von $HAuBr_4$ an, die durch Auflösen von 1 g $HAuCl_4 \cdot 4\,H_2O$ in 1,5 ml 40%iger Bromwasserstoffsäure und Auffüllen mit 1 + 1 oder 3 + 1 verd. Phosphorsäure auf 25 ml hergestellt wird, und überschichtet das Reaktionsgemisch mit 1 Tr. konz. Schwefelsäure, so bilden sich beim Stehen über Nacht feine verzweigte Nadeln neben Körnchen und runden schwarzen Flecken. — III. Versetzt man einen Tropfen neutraler wäßriger Cn-Lösung mit 1 Tr. einer Lösung von 10 g Jod und 50 g Kaliumjodid in Wasser zu 100 ml, so tritt sofort ein aus schwach gefärbten, wenig lichtbrechenden Nadeln und Plättchen bestehender Niederschlag auf.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 756—758 (1958). Food a. Drug. Admin., Washington, D. C. (USA). K. Söllner

Über das oscillopolarographische Verhalten der Alkaloide Colchicin, Colchicein und Demecolcin berichten V. Parrák, J. Ružičková, O. Lišková und F. Machovičová[1]. Nach der Heyrovský-Methode mit dem Polaroskop P 524 aufgenommene Oscillogramme der $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen in Grundlösung aus Britton-Robinson-Puffer im p_H-Bereich 7—8,5 (2 n an Kaliumchlorid) zeigen so deutliche Unterschiede in den Einschnitten, daß die Colchicumalkaloide auch nebeneinander feststellbar sind und für ihren Nachweis in pharmazeutischen Produkten als *Vorschrift* empfohlen wird: Tabletten, fein zerrieben, werden mit 20%igem Alkohol geschüttelt; 2 ml der klar abgesetzten oder zentrifugierten Aufschlämmung werden in 10 ml Grundlösung oscillopolarographiert. Injektionslösungen oder Tinkturen werden ohne Vorbereitung einfach der Grundlösung zugesetzt. Der Nachweis sollte stets an der Tropfelektrode erfolgen, da man an der strömenden Elektrode weniger charakteristische Oscillogramme erhält.

[1] Pharmazie **13**, 346—347 (1958). Staatl. Inst. f. Arzneimittelkontr., Bratislava (ČSR). K. Cruse

R. Paris und G. Faugeras[1] berichten über Versuche zur *elektrophoretischen Trennung und Charakterisierung einiger Alkaloide von einheimischen und exotischen Solanaceen.* Zunächst werden über 10 verschiedene reine Alkaloide (1 μl) der Elektrophorese unterworfen (30×35 cm Papier Arches 301, 45 min elektrolysiert mit 20 V/cm), sowohl in 2 n Ameisensäure (p_H 1,5, 55 mA entspr. 1,8 mA/cm) als auch in 10%iger Ammoniaklösung (p_H 12, 15 mA entsp. 0,5 mA/cm). Die erzielten Trennungen werden nach Färben mit 0,04%igem Dragendorff-Reagens in 0,1 n Salzsäure bestimmt (bezogen auf die Wanderung von Hyoscyamin). Dabei erweist sich die alkalische Lösung trotz der geringeren Wanderweiten als die günstigere. Allein Nornicotin wandert anodisch, Atropin, Apoatropin und Scopolamin werden gut getrennt, auch noch Tropanol und das isomere ψ-Tropanol, nicht aber Hyoscyamin und Atropin. Die unterschiedliche Färbung kommt der Charakterisierung oft zugute. Qualitativ werden außerdem die Extrakte von 9 Solanaceenarten auf den Alkaloidgehalt geprüft (ammoniakalischer Äther-Chloroformextrakt, eingedunstet, in 70%igem Alkohol auf 1 ml je 0,5—1 g Trockenblattpulver aufgefüllt, 10 μl Probe).

[1] Ann. pharmac. franç. **16**, 403—408 (1958). Fac. Pharmac., Paris (Frankreich) K. Cruse

Über den Einfluß von Zersetzungsprodukten des Reserpins (Rp) auf dessen Bestimmung und die papierchromatographische Auftrennung dieser Zersetzungsprodukte berichten K. G. Krebs und N. Futscher[1]. — *Papierchromatographie.* Man entwickelt die Substanz mit dem von Kaiser empfohlenen System Heptan-Methyläthylketon (1:1) und lokalisiert die Komponenten durch ihre Fluorescenz im UV-Licht. Bei R_f 0,6 erscheint Rp als mäßig grüner Flecken, das Zersetzungsprodukt RZ_1 zeigt intensiv grüne Fluorescenz und R_f 0,3—0,4, ein weiteres Zersetzungsprodukt RZ_2 fluoresciert gelb und befindet sich auf der Startlinie. Führt man die p-chr Entwicklung in einer ammoniakgesättigten Kammer mit dem gleichen Fließmittel durch, so liegen die R_f-Werte höher, die Plätze von Rp und RZ_1 sind vertauscht und es erscheint ein drittes, grün fluorescierendes Zersetzungsprodukt RZ_3 bei R_f 0,2 (Skizze im Original). Verff. konnten RZ_1 als 3,4-Dehydro-Rp identifizieren und seine Darstellung aus Rp durch Einwirkung von Nitrit durchführen. Die charakteristische UV-Absorption von RZ_1 (Diagramme im Original) ermöglicht die *UV-spektrophotometrische Bestimmung von Rp*: Man löst 50 mg Rp in 1 ml Äthanol und 2 ml 5 n Eissgsäure, setzt 2,3 ml frisch bereitete 0,01%ige Natriumnitritlösung, entsprechend der doppelten stöchiometrischen Nitritmenge, zu und verdünnt den Ansatz mit 5 n Essigsäure auf eine Konzentration von 1 mg Rp/100 ml. Im Zeitabstand von je 20 min ermittelt man die Extinktion dieses Ansatzes bei

388 mμ bis zur Erreichung des Absorptionsmaximums nach 1—2 Std. Der Gehalt, der Lösung beträgt: $E_{388\ max}/0{,}400$ = mg Rp/100 ml Lösung. In *Ampullen und Lösungen* bestimmt man das Alkaloid, indem man die Lösung unter Zusatz der doppelten stöchiometrischen Menge Nitrit mit 5 n Essigsäure auf 1 mg Rp/100 ml verdünnt und die Extinktion dieser Verdünnung wie beschrieben bestimmt. Liegt Rp in Form von *Tabletten oder Dragees* vor, so wägt man in einen 100 ml-Meßkolben von der gepulverten Masse eine 2,5—5 mg Rp entsprechende Menge ein, versetzt mit 10 ml Methanol, 10 ml Wasser und 30 ml 5 n Essigsäure, schüttelt 30 min lang unter Lichtschutz sowie weitere 30 min nach erneutem Zusatz von 30 ml 5 n Essigsäure, füllt dann mit 5 n Essigsäure bis zur Marke auf, zentrifugiert und verfährt nach Verdünnen des Zentrifugates auf 1 mg Rp/100 ml wie beschrieben. In diesem Falle wird das Extinktionsmaximum unter Umständen erst nach 24 Std erreicht.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **98**, 1341—1344 (1958). Univ. Tübingen und Fa. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. K. Söllner

Zur Bestimmung von Kalium-Penicillin, Procain-Penicillin und Benzathin-Penicillin wird nach A. Holbrook[1] aus diesen Präparaten ein Extrakt gewonnen, der etwa 160—190 E/ml enthalten soll. Von diesem werden 20 ml mit 50 ml Acetatpuffer (0,4 m Essigsäure + 0,4 m Natriumacetatlösung [1 + 1]; + 0,9 ml Kupfersulfatlösung [1 mg Cu/ml] auf 2 l dieser Mischung) gemischt. Davon werden je 5 ml in 5 Reagensgläser gegeben. 1 Röhrchen wird mit 5 ml Acetatpuffer auf 10 ml ergänzt und sofort die Absorption bei 322 mμ gemessen (Blindwert). Die anderen 4 Röhrchen werden in ein Becherglas mit siedendem Wasser gestellt. Unter die Röhrchen wird ein Drahtnetz gegeben. Der Wasserspiegel im Becherglas soll über dem Spiegel der Röhrchen stehen. Nach genau 25 min werden die Röhrchen schnell abgekühlt und ihr Inhalt in vier 10 ml-Schliffstopfenzylinder übergeführt. Mit je 3 ml Acetatpuffer wird nachgewaschen und dann auf 10,0 ml aufgefüllt. Die Absorptionsmessung erfolgt wieder bei 322 mμ. Vom Mittelwert wird der Blindwert abgezogen und der $E(1\%, 1\text{ cm})$-Wert berechnet. Die Wirksamkeit W des Präparates berechnet sich nach der Formel: $W = (Ep/E_R) \cdot 10 \cdot A$ Einh./g. Hierbei bedeuten: $Ep = E(1\%, 1\text{ cm})$ der Probe bei 322 mμ; $E_R = E(1\%, 1\text{ cm})$ des reinen Salzes bei 322 mμ; A beträgt 1600 für Kalium-Penicillin, 1000 für Procain-Penicillin und 1300 für Benzathin-Penicillin. Für die einzelnen Präparate sind die Extraktionsmethoden angegeben.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, 762—769 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Manchester (England). B. Rossmann

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren. *Ein papierchromatographisches Verfahren zur Bestimmung von Aminosäuren* (AS) geben J. Przybylska, Z. Kocialkowski und R. Wiewiórowski[1] bekannt. — *Arbeitsweise.* Man trennt zunächst die AS mittels Rundfilterchromatographie unter Anwendung der organischen Phase des Partridge-Gemisches (n-Butanol-Essigsäure-Wasser, 4 : 1 : 5) in einzelne Gruppen auf, lokalisiert diese auf einem Teil des Chromatogrammes, schneidet auf dem übrigen Papier die entsprechenden Ringe aus und eluiert diese. Die Eluate bringt man nach ihrer Konzentrierung auf neue Filterscheiben und entwickelt sie je nach der Art ihrer Komponenten mit verschiedenen Fließmitteln. *Lysin* und *Histidin* trennt man mit dem Lösungsmittel n-Butanol-3%iges Ammoniak (3 : 1), für *Asparaginsäure, Glycin, Serin, Glutaminsäure* und *Threonin* benutzt man Pyridin-80%ige Essigsäure-Wasser (6 : 1 : 1,5) als mobile Phase und die Gruppe *Tryptophan, Methionin* und *Valin* entwickelt man mit reinem Methanol. Zur Sichtbarmachung der AS besprüht

man die Chromatogramme mit einer 0,4%igen Lösung von Ninhydrin in Aceton, der etwas Kobaltchlorid zugesetzt ist. Hierdurch erhält man haltbare und lichtunempfindliche Flecken, während Zusätze von Ni- oder Cd-ionen eine weniger stabilisierende Wirkung ausüben. Die Empfindlichkeit des Ninhydrinreagenses wird größer, wenn man dessen Konzentration auf 1% erhöht. Das Original enthält ausführliche experimentelle Angaben und mehrere Photos und Skizzen.

[1] Roczniki Nauk rolniczych [Polish agric. Annu.] Ser. A, **79**, 15—17 (1958). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) K. Söllner

Den spezifischen Nachweis von Hydroxyaminosäuren auf Papierchromatogrammen von Proteinhydrolysaten führt D. P. Schwartz[1] durch. Der Nachweis beruht darauf, daß der aus *Serin* bei der Perjodsäureoxydation freiwerdende Formaldehyd in Gegenwart von Ammoniumsalzen mit Acetaldehyd zu einer gelben fluorescierenden Substanz (3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin) kondensiert und der aus *Threonin* freiwerdende Acetaldehyd eine Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium und Piperidin gibt. Der Serinnachweis wird nur von Hydroxylysin, (das aber nur in wenigen Proteinen vorkommt), von Threonin in hohen Konzentrationen und durch Äthanolamin, Glycerin und L-α-Phosphoglyceroäthanolamin gestört. — *Ausführung.* Das bei 50° C getrocknete Chromatogramm (Whatman-Papier Nr. 1, Methanol-Wasser-Pyridin 80:20:4) wird zum *Serinnachweis* vorsichtig mit einer 0,035 m methanolischen Perjodsäurelösung besprüht, die 2% γ-Collidin enthält. Sobald der Bogen trocken ist, besprüht man ihn mit einer Lösung von 15 g Ammoniumacetat, 0,3 ml Essigsäure und 1 ml Acetylaceton in 100 ml Methanol. Nach 1—4 Std (je nach Konzentration des Serins) entwickelt sich ein gelber Fleck. Unter UV-Licht ist er unter Umständen schon nach $^1/_2$ Std sichtbar. Die Nachweisgrenze liegt bei 2 μg/cm² in Tageslicht und bei 1 μg/cm² in UV-Licht. — Zum *Threoninnachweis* wird das Chromatogramm mit dem oben beschriebenen Perjodsäurereagens, dann mit einer frisch hergestellten Mischung aus 1 Teil 5%iger methanolischer Nitroprussidnatriumlösung und 1 Teil 20%iger methanolischer Piperidinlösung besprüht. Nach 15 min zeigt sich an der threoninhaltigen Stelle eine Blaufärbung. Die Nachweisgrenze liegt bei 1,5 μg/cm² für L- oder DL-Threonin.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1855—1856 (1958). Agricult. Res. Serv., Washington, DC (USA). Ursula Baumann

H. R. Roberts, M. G. Kolor und W. Bucek[1] geben *ein papier-chromatographisches Schnellverfahren zur Bestimmung von Tryptophan neben 20 anderen Aminosäuren an. — Arbeitsweise.* Ein 12×17 cm großer Bogen Whatman-Filterpapier Nr. 1, der bei p_H 9,0 gepuffert ist[2], wird horizontal in die Chromatographiekammer gelegt und an einem Ende mit einem 1,5 cm langen, rechtwinklig geknickten Papierdocht versehen, der in den Lösungsmitteltrog eintaucht. Das Lösungsmittel stellt man her, indem man gleiche Volumina von redest. 2,4,6-Collidin und Pufferlösung vom p_H-Wert 9,0 bei 22° C ins Gleichgewicht setzt. Die Collidinphase dient als Lösungsmittel. Den Puffer stellt man sich durch Mischen von 50 ml 0,067 m Borsäurelösung und Kaliumchloridlösung und 21,30 ml 0,067 m Natronlauge her. Mit einer Ultramikrobürette werden je 0,5 μl von insgesamt 7 Aminosäurelösungen auf eine 2,5 cm vom Rand markierte Startlinie aufgetragen; davon sind 4 Tryptophan-Standardlösungen von p_H 6,5 mit 0,025, 0,050, 0,075 und 0,100 μg Aminostickstoff, die abwechselnd mit drei Probelösungen verschiedener Verdünnung aufzutropfen sind. Der Amino-N-Gehalt der Probelösungen muß zwischen 0,025 und 0,100 μg liegen. Nach dem Auftragen wird die geschlossene Kammer für 2 Std in einen Konvektionsofen bei 60° C gestellt. Das Papier wird danach 30 min bei 60° C im Konvektionsofen getrocknet und dann in eine Lösung von 0,4% Ninhydrin und

4% Essigsäure in wassergesättigtem Butanol getaucht. Die Farbe wird durch 15 min Trocknen bei 60° C entwickelt. Die quantitative Auswertung erfolgt mit einem Densitometer. Verff. benutzen ein „Densichron transmission densitometer Modell 3835 B" (W. M. Welch Scientific Co. Chicago) mit Grünfilter. Mit den Absorptionswerten der Lösungen bekannten Tryptophangehaltes und den Logarithmen ihrer Konzentrationen stellt man eine Standardkurve auf, aus der man die Konzentration der unbekannten Lösungen entnimmt. Die Standardkurve ist nicht reproduzierbar und muß für jede Bestimmung neu aufgestellt werden. Verff. erproben die Methode an der Bestimmung des Tryptophangehaltes von α-Casein, das sie zuvor 20 Std in 25 ml 14%iger Bariumhydroxydlösung am Rückfluß hydrolysieren, klären und zur Trockne eindampfen. Nach Wiederauflösen in 10% Isopropanol und Einstellen auf p_H 6,5 wird auf 10 ml aufgefüllt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1626—1627 (1958). Nat. Dairy Prod. Corp., Oakdale, Long Island, N.Y. (USA). — [2] McFarren, E. F.: Analyt. Chemistry **23**, 168 (1951); vgl. diese Z. **136**, 363 (1952). R. Fresenius

Die Bestimmung von Arginin in biologischem Material mit Hilfe der Sakaguchi-Reaktion ist nach K. R. Bhattacharya[1] dann ohne Störungen möglich, wenn vorher Arginin papierchromatographisch von anderen Aminosäuren abgetrennt wird. Dies gelingt am besten durch aufsteigendes Chromatographieren auf Whatman-Papier Nr. 1 mit dem Fließmittel sek. Butanol-Pyridin-Wasser-Diäthylamin (5 : 7 : 3,5 : 0,2) (R_f-Wert 0,17). Zur Anfärbung taucht man die ausgeschnittene Zone in eine Mischung, welche aus gleichen Teilen 0,2%iger α-Naphthollösung in 95%igem, 2% Harnstoff enthaltendem Äthanol sowie 5%iger wäßriger Kalilauge besteht. Man trocknet 15 min unter einem Ventilator, taucht anschließend in 5%ige Kalilauge, die 0,75% Brom enthält und trocknet 1 Std. Die Herstellung der Reagentien erfolgt in der früher[2] beschriebenen Weise. Die farbigen Flecken werden mit 3 ml 1%iger Natriumcarbonatlösung eluiert, das Eluat wird bei 540 mμ photometriert. Zur Aufstellung einer Eichkurve dienen Testchromatogramme mit bekannten Argininmengen, die in analoger Weise eluiert und photometriert werden. Versuche an Proteinhydrolysaten zeigen eine Genauigkeit der Methode von ± 5%.

[1] Sci. and Cult. **24**, 179—180 (1958). Indian Inst. for Biochemistry and Experimental Medicine, Calcutta 13. — [2] Bhattacharya, K. R., J. Datta u. D. K. Roy: Arch. Biochem. Biophysics (im Druck). H. Garschagen

Eine Methode zur Identifizierung jodierter Derivate von Tyrosin und Thyronin, besonders *Trijodthyronin* und *Thyroxin* teilen P. Z. Anthony und J. E. Geever[1] mit. Es handelt sich um eine Anwendung der Farbreaktion nach E. C. Kendall und A. E. Osterberg[2]. Die optimale Endkonzentration der zu prüfenden Substanz liegt bei 0,045—0,050 μVal/ml. — *Ausführung.* 20 mg 3,5,3′-L-Trijodthyronin (0,03 m Val) löst man in 50 ml 95%igem Äthanol (wird eine alkoholunlösliche Verbindung benutzt, setzt man zum Lösen einige Tropfen verd. Salzsäure zu). 2 ml davon gibt man in ein 25 ml-Meßkölbchen, verdünnt mit 4,5 ml 95%igem Äthanol, fügt 12,2 ml saures Natriumchloridreagens (170 g NaCl in 1 n Salzsäure lösen und damit auf 1 l auffüllen) und 2,5 ml einer frisch bereiteten

Tabelle

Aminosäure	Farbe
Tyrosin	farblos
Monojodtyrosin	orange
Dijodtyrosin	rosa
3,5-Dijodthyronin	farblos
3,5,3′-Trijodthyronin	orange
Thyroxin	rosa
Dihydroxyphenylalanin	bernsteinfarben
Tryptophan	farblos

1%igen Natriumnitritlösung hinzu und läßt 20 min im Dunkeln stehen. Es entwickelt sich eine gelbe Farbe. Füllt man mit 3,8 ml konz. Ammoniak zur Marke auf, färbt sich die Lösung orange. Der Ausfall der Reaktion mit anderen Verbindungen geht aus der Tabelle hervor. Die Farbkomplexe mit Trijodthyronin und Thyroxin zeigen ein starkes Maximum bei etwa 350 mμ und ein kleineres bei 475 bzw. 495, wodurch beide Verbindungen unterschieden werden können.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 394—395 (1958). Baxter Labs. Inc. Morton Grove, Ill. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **40**, 265 (1919).

E. Müller, Würzburg

Steroide. *Neue Systeme zur papierchromatographischen Trennung der Corticosteroide* gibt M. Prusiková[1] an. — *Ausführung.* 10—20 μg Steroid oder einen Teil des Harnextraktes, der $^1/_{40}$—$^1/_{20}$ des 24 Std-Harnes entspricht, trägt man auf Whatman-Papier Nr. 1 auf, zieht den Streifen durch eine 30%ige Glykollösung in Methanol und trocknet zwischen 2 Filtrierpapierschichten. In einer mit Tetrachlormethandämpfen gesättigten Atmosphäre entwickelt man die Chromatogramme mit an Äthylen- bzw. Propylenglykol gesättigtem Tetrachlormethan (10 Std). Die Erkennung der Flecken erfolgt mit 10% NaOH in 60%igem Methanol (Fluorescenz im UV) oder mit Kontakt-UV-Lichtphotographie. Im Vergleich zu dem System Äthylenglykol-Toluol (1 : 1) wird mit den genannten Lösungsmitteln eine viel schärfere Trennung erreicht. Die Trenneffekte gehen aus der Tabelle hervor.

Tabelle. *R_f-Werte und Beweglichkeiten (Bew.) einiger Corticosteroide und ihrer Acetate in den Systemen Äthylenglykol/Tetrachlormethan (System A) und Propylenglykol/Tetrachlormethan (System B)*

Steroid	System A		System B	
	R_f	Bew.*	R_f	Bew.*
Hydrocortison	0,01	1,6	0,00	0,8
Aldosteron		19,0		
Cortison	0,10	26,2	0,01	10,2
11-Desoxycortison	0,15		0,07	
11-Desoxycorticosteron	0,88		0,70	
Cortisonacetat	0,26		0,14	
11-Desoxycortisonacetat	0,71		0,50	
11-Desoxycorticosteronacetat	0,98		0,96	

* Bew. = Beweglichkeit (cm vom Start in 20 Std).

[1] Naturwissenschaften **45**, 466—467 (1958). Forschungsinst. Endokrin., Prag (ČSR).

E. Müller, Würzburg

Chromatographische Trennung und Identifizierung der 17-Ketosteroide des Urins. O. Ortiz Manchado[1] beschreibt eingehend die Grundlagen und die verschiedenen Arbeitsweisen der chromatographischen Verfahren und behandelt insbesondere die möglichen Fehlerquellen und die Grenzen der Anwendbarkeit. Um Irrtümer zu vermeiden, sind reinste Reagentien anzuwenden, außerdem ist folgendes zu beachten: 1. Es ist unbedingt nötig, den Urin so schnell wie möglich zu neutralisieren. Es treten bei späterer Neutralisation erhebliche Unterschiede in den Ergebnissen auf. 2. Es ist eine genaue Zeiteinhaltung der Hydrolyse und Extration (sauer und alkalisch) notwendig. 3. Bei der Chromatographie ist stets ein Aluminiumoxyd gleicher Aktivität zu verwenden (auch gleiche Aufbewahrung!). 4. Es sollen nicht mehr als 3 mg 17-Ketosteroide untersucht werden. 5. Bei jeder Analyse ist das Arbeiten mit Testlösungen von Dehydroisoandrosteron nötig.

[1] Clín. y Lab. **66**, 99—107 (1958). Univ. Valladolid (Spanien).

Irmgard Pfitzer